

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JAQUELINE MARA SILVA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE DE
JACITARA (*Desmoncus polyacanthos* Mart.) PARA OBTENÇÃO DE
COMPÓSITOS POLIMÉRICOS**

CURITIBA

2018

JAQUELINE MARA SILVA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE DE
JACITARA (*Desmoncus polyacanthos* Mart.) PARA OBTENÇÃO DE
COMPÓSITOS POLIMÉRICOS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, no setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Thais Helena Sydenstricker Flores – Sahagun

Coorientadora: Profa. Dra. Rosa María Jiménez Amezcua.

CURITIBA
2018

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

S586p

Silva, Jaqueline Mara

Preparação e caracterização de nanofibras de celulose de jacitara
(Desmoncus polyacanthos Mart.) para obtenção de compósitos poliméricos /
Jaqueline Mara Silva. – Curitiba, 2018.

97 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2018.

Orientador: Thais Helena Sydenstricker Flores–Sahagun – Coorientador:
Rosa María Jiménez Amezcua.

Bibliografia: p. 79-87.

1. Nanofibras. 2. Celulose. 3. Acetato de vinila. 4. Nanocompósitos
(Materiais). 5. Jacitara. I. Universidade Federal do Paraná. II. Flores–
Sahagun, Thais Helena Sydenstricker. III. Jiménez Amezcua, Rosa María .
IV. Título.

CDD: 633.5

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E
CIÊNCIA DOS MATERIAIS


TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **JAQUELINE MARA SILVA** intitulada: **Preparação e Caracterização de Nanofibras de Celulose de Jacitara (*Desmoncus polyacanthos* Mart.) para Obtenção de Compósitos Poliméricos**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 28 de Fevereiro de 2018.


THAIS HELENA SYDENSTRICKER FLORES-SAHAGUN
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)


MARCO AURÉLIO DA SILVA CARVALHO FILHO
Avaliador Externo (UP)


ADRIANO SCHEID
Avaliador Externo (UFPR)

Muitas são as pessoas presentes em nosso dia a dia fazendo-nos renovar continuamente nossas esperanças. Neste momento em que mais uma etapa da minha vida é concluída, dedico este trabalho:

À minha mãe Eli e ao meu irmão Sérgio, que me apoiaram bastante durante todo o tempo em que estive desenvolvendo este trabalho.

Ao meu namorado Bruno e a minha sogra Marcia, pelo constante apoio no que precisasse e carinho.

À minha orientadora Thais e a coorientadora Rosa pela competência, atenção e amizade.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela saúde e disposição que me permitiu a realização deste trabalho.

À minha família pela compreensão durante meus momentos de dedicação ao mestrado em que estive mais ausente.

À profa. orientadora Dra. Thais H. S. Flores-Sahagun pelo apoio e orientação, sempre estimulando a realização deste trabalho.

À profa. coorientadora Dra. Rosa María Jiménez Amezcua pelo total apoio prestado ao projeto e por supervisionar meu trabalho na Universidade de Guadalajara.

À profa. Ms. Ninon Jardim (UEPA) por disponibilizar as fibras de jacitara para a realização deste estudo, e ao prof. Dr. Harrison Correia por ter passado este contato e sido meu coorientador no início. Sem isso eu não teria iniciado esta pesquisa.

À profa. Dra. Lupita Lomelí pela ajuda quanto as análises de TGA, FTIR, DRX e MEV das fibras brutas realizadas na Universidade de Guadalajara em conjunto com o Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C. (CICY). Ao Dr. Jorge Flores e ao Dr. Gonzalo Canche Escamilla pela realização destes testes na Unidade de Materiais.

Ao Dr. Edgar Figueroa, ao Dr. Milton Oswaldo Vázquez Lepe, Dra. Emma Rebeca Macías Balleza e a Ms. Maria Palacios por me auxiliarem nos laboratórios de físico-química e de reologia da Universidade de Guadalajara.

À aluna de pós-doutorado Talita S. Franco pelo constante apoio na realização dos experimentos, à profa. Dra. Graciela I. B de Muniz e ao prof. Dr. Umberto Klock por disponibilizarem o laboratório de Polpa e Papel/Química da Madeira da UFPR, e ao prof. Dr. Alan Sulato de Andrade por sanar diversas dúvidas e também me auxiliar nos experimentos de obtenção da nanocelulose de jacitara.

Ao prof. Dr. Fernando Wypych por emprestar o equipamento Soxlet do seu laboratório para realizar a extração de ceras.

Ao técnico Érico Szameitat por dar total apoio às técnicas de microscopia realizadas pelo Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR.

Ao Ms. Ivan Neumann por toda a ajuda prestada durante o meu mestrado e no meu intercâmbio em Guadalajara.

À Universidade Federal do Paraná por disponibilizar os laboratórios.

Às colegas do grupo de pesquisa de Materiais Poliméricos da UFPR, Aline, Marcia pela parceria durante o desenvolvimento da pesquisa.

À Capes e Fundação Araucária pelo apoio financeiro.

RESUMO

Fibras naturais apresentam uma ampla gama de aplicações, diversos estudos apontam vantagens relacionadas ao uso destas fibras, destacando-se a baixa densidade, o baixo custo, a biodegradabilidade e a baixa abrasividade. Associado a isso, a utilização de recursos naturais de fontes renováveis contribui com a sustentabilidade do planeta e minimiza os impactos ambientais causados pelo uso excessivo de recursos naturais fósseis. Pesquisas recentes demonstram que a celulose obtida em frações nanométrica possui inúmeras vantagens, tais como, a facilidade no processo de obtenção, características diferentes em relação à matéria-prima de origem, propriedades mecânicas comparáveis com nanofibras inorgânicas e de carbono, propriedades térmicas elevadas e interação de forma mais efetiva quando utilizadas como reforços em compósitos, devido à sua maior área superficial. O presente trabalho se refere à preparação e caracterização das nanofibras de celulose de jacitara (*Desmoncus polyacanthos Mart.*), que se trata de uma fibra pouco estudada atualmente, empregando processos químicos e mecânicos que visam a designificação do material e a consequente extração da nanocelulose, sendo este o objetivo principal. Foram preparados compósitos com matriz à base de poli (acetato de vinila) (PVAc), contendo cargas de 0,7, 1,0 e 1,3% de nanocelulose afim de se observar o potencial da jacitara como reforço em matrizes poliméricas. As fibras de jacitara foram caracterizadas através da sua composição química, grupos funcionais (por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier - FTIR), morfologia (Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV), análise térmica (TGA) e cristalinidade (Difração de Raios X - DRX). As amostras de nanocelulose foram caracterizadas quanto à sua cristalinidade (por difração de raios X), grupos funcionais (FTIR), análise térmica (Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC) e morfologia (Microscopia Eletrônica de Transmissão - MET e MEV).

Palavras-chave: Nanofibras, Jacitara, Nanocelulose, poli (acetato de vinila), PVAc, Compósitos.

ABSTRACT

Natural fibers have a wide range of applications, several studies indicate advantages related to the use of these fibers, highlighting low density, low cost, biodegradability and low abrasiveness. Associated to that, the use of natural resources of renewable sources contribute with the planet sustainability and minimize the environmental impacts caused by the use of fossil natural resources. Recent researches discuss the advantages of the use of cellulose nanofibers. Recent studies show that the cellulose obtained in nanometric fractions has many advantages such as ease in the process of preparation, different characteristics in relation to the natural substrate of origin, mechanical properties comparable to inorganic and carbon nanofibers, high thermal properties and a more effective interaction when used as reinforcements in composites due to their greater surface area. The present work refers to the preparation and characterization of cellulose nanofibers from jacitara (*Desmoncus polyacathos* Mart.), a fiber not well known, using chemical and mechanical processes that aim for delignification of the material and the consequent extraction of the nanocellulose, this being the fundamental purpose of this work. PVAc-based matrix composites containing 0.7, 1.0 and 1.3% w/w of nanocellulose were prepared in order to observe the potential of jacitara as reinforcement in polymeric matrices. Jacitara fibers were characterized by their chemical composition, functional groups (by Fourier-Transform Infrared Spectroscopy - FTIR), morphology (Scanning Electronic Microscopy - SEM), thermal analysis (TGA) and crystallinity (X-ray Diffraction - XRD). Samples of nanocellulose were characterized through their crystallinity (XRD), functional groups (FTIR) and morphology (Transmission Electronic Microscopy - TEM and SEM).

Keywords: Nanofibers, Jacitara, Nanocellulose, Polyvinyl Acetate, PVAc, Composites.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - ESTRUTURA MOLECULAR DA CELULOSE	20
FIGURA 2 - ESTRUTURA HIERARQUICA DA CELULOSE EXTRAIDA DE PLANTAS	22
FIGURA 3 - JACITARA	24
FIGURA 4 - FRUTOS DA JACITARA.....	24
FIGURA 5 - JACITARA VERDE	25
FIGURA 6 - JACITARA SECA.....	25
FIGURA 7 - LOCALIZAÇÃO DAS NANOCELULOSES NA ESTRUTURA DA MADEIRA.....	27
FIGURA 8 - MOINHO DE NANOCELULOSE SUPER MASSCOLLOIDER MASUKO SANGYO.....	28
FIGURA 9 - ESTRUTURA DO POLI (ACETATO DE VINILA).....	31
FIGURA 10 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DAS NANOFIBRAS E POSTERIOR COMPÓSITO	34
FIGURA 11 - FLUXOGRAMA DE PROCESSO DE OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS E COMPÓSITOS COM RESPECTIVAS CARACTERIZAÇÕES	34
FIGURA 11 - JACITARA COLHIDA	36
FIGURA 12 - MOINHO DE FACAS TIPO WILLEY E SISTEMA DE PENEIRAS.....	36
FIGURA 13 - JACITARA SECA NO INTERIOR DAS CÁPSULAS DO DIGESTOR..	40
FIGURA 14 - JACITARA COZIDA COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO.....	40
FIGURA 15 – REFINADOR DE DISCOS TIPO BAUER	41
FIGURA 16 – POLPA DE JACITARA OBTIDA DO PROCESSAMENTO EM REFINADOR TIPO BAUER (NÃO-BRANQUEADA)	41
FIGURA 17 - POLPA DE JACITARA BRANQUEADA OBTIDA DO TQ1	43
FIGURA 18 - POLPA DE JACITARA BRANQUEADA OBTIDA POR TQ2	43
FIGURA 19 - POLPA DE JACITARA OBTIDA POR TQ3	44
FIGURA 20 - POLPA DE JACITARA OBTIDA POR TQ4	44
FIGURA 21 – MOINHO MICROPROCESSADOR MASUKO SANGYO – SUPPER MASSCOLLOIDER	45
FIGURA 22 – PREPARAÇÃO DA POLPA CELULÓSICA PARA OBTENÇÃO DAS NANOFIBRAS DE CELULOSE DE JACITARA.....	46
FIGURA 23 – SUSPENSÃO DE CELULOSE NANOFIBRILADA.....	47

FIGURA 24 – PREPARAÇÃO DE FILMES COM CELULOSE NANOFIBRILADA	49
FIGURA 25 - FILMES CONTENDO CELULOSE NANOFIBRILADA	51
FIGURA 26 - ENSAIO DE FTIR REALIZADO PARA A FIBRA BRUTA DE JACITARA	56
FIGURA 27 - MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV DA FIBRA BRUTA DE JACITARA. (a) SEÇÃO TRANSVERSAL A FIBRA BRUTA (500 x); (b) e (c) SEÇÕES TRANSVERSAIS DA FIBRA BRUTA (500 x).....	58
FIGURA 28 - GRÁFICOS DE TGA E DTG DA FIBRA BRUTA DE JACITARA	59
FIGURA 29 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DA FIBRA BRUTA DE JACITARA ...	60
FIGURA 30 – NANOFIBRA DE JACITARA. (a) TQ1-B5; (b) TQ1-B10	63
FIGURA 31 - NANOFIBRA DE JACITARA. (a) TQ2-B5; (b) TQ2-B10.....	64
FIGURA 32 - NANOFIBRA DE JACITARA. (a) TQ3-S5; (b) TQ3-S10.....	64
FIGURA 33 - NANOFIBRA DE JACITARA. (a) TQ4-S5; (b) TQ4-S10.....	65
FIGURA 35 – NANOFIBRAS DE JACITARA OBTIDAS DE DIVERSOS BRANQUEAMENTOS.....	65
FIGURA 35 – DIFRATÔMETRO DAS NANOFIBRAS DE JACITARA	66
FIGURA 36 - ESPECTRO VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (FTIR) OBTIDO PARA AS AMOSTRAS DE NANOFIBRAS.....	69
FIGURA 37 - MICROGRAFIAS DAS NANOCELULOSES. a) TQ1-B5 (100 kx); (b) TQ1-B10 (50 kx); (c) TQ2-B5 (50 kx); (d) TQ2-B10 (50 kx); (e) TQ3-S5 (2,5 kx), (f) TQ3-S10 (50 kx); (g) TQ4-S5 (40 kx); TQ4-S10 (2,5 kx).....	72
FIGURA 40 - MICROGRAFIAS DAS NANOFIBRAS DE JACITARA. (A) (ESCALA DE 200 μm). (B) (ESCALA DE 1 μm).....	73
FIGURA 41 - MICROGRAFIA DE SUPERFÍCIE DOS COMPÓSITOS DE NANOFIBRAS. (A) 50 kx, (B) 20 kx, (C) 50 kx, (D) 50 kx.	76

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE ALGUMAS FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS TÍPICAS	20
TABELA 2 - PRINCIPAIS PROPRIEDADES DO POLI (ACETATO DE VINILA).....	31
TABELA 3 – CONDIÇÕES EMPREGADAS NA POLPAÇÃO SODA	40
TABELA 4 - TRATAMENTOS QUÍMICOS DE BRANQUEAMENTO DE POLPA DE JACITARA.....	42
TABELA 5 - PARÂMETROS DE CONTROLE PARA OBTENÇÃO DAS NANOFIBRAS DE CELULOSE	46
TABELA 6 - NANOFIBRAS OBTIDAS DA DESFIBRILAÇÃO MECÂNICA	47
TABELA 7 - CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA PARCIAL DA FIBRA BRUTA DE JACITARA.....	53
TABELA 8 - TEOR DE SOLÚVEIS NAS FIBRAS BRUTAS DE JACITARA.....	54
TABELA 9 - ALGUMAS DAS PRINCIPAIS BANDAS DE INFRAVERMELHO ENCONTRADAS EM PLANTAS	57
TABELA 10 - NÚMERO KAPPA E TEOR DE LIGNINA DA ETAPA DE BRANQUEAMENTO DA POLPA DE JACITARA	61
TABELA 11 - ÍNDICE DE CRISTALINIDADE DAS FIBRAS BRUTAS E NANOFIBRAS DE JACITARA.....	66

LISTA DE ABREVIATURAS

CNF – Celulose Nanofibrilada

CMF – Celulose Microfibrilada

NCC – Celulose Nanocristalina

PVAc – Poli (Acetato de Vinila)

ASTM – American Society for Testing and Materials

DRX – Difração de Raios X

FTIR – Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

PVA – Poli Álcool Vinílico

P.A. – Para Análise

TAPPI – Technical Association of the Pulp and Paper Industry

TGA – Análise Termogravimétrica

DTG – Termogravimetria Derivada

ATR – Refletância Total Atenuada

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	OBJETIVO GERAL.....	18
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	19
2.1	FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS	19
2.1.1	Parede Celular e Constituintes Macromoleculares das Fibras Lignocelulósicas.....	19
2.1.1.1	Celulose.....	19
2.1.1.2	Hemicelulose	22
2.1.1.3	Lignina	22
2.1.1.4	Extrativos.....	23
2.1.1.5	Compostos Inorgânicos	23
2.2	JACITARA	23
2.3	NANOCELULOSE.....	26
2.4	OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE	27
2.5.	CRISTALINIDADE	30
2.6.	POLI (ACETATO DE VINILA) (PVAc)	31
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1	MATERIAIS	33
3.2	MÉTODOS	33
3.2.1	Caracterização das Fibras Brutas de Jacitara	35
3.2.1.1	Caracterização Química Parcial	35

3.2.1.1.1	Teor de Umidade.....	36
3.2.1.1.2	Teor de Cinzas.....	36
3.2.1.1.3	Solubilidade em Água.....	37
3.2.1.1.4	Solubilidade em Etanol e Etanol-Tolueno.....	37
3.2.1.1.5	Solubilidade em Hidróxido de Sódio.....	37
3.2.1.1.6	Determinação de Extrativos.....	37
3.2.1.1.7	Determinação do Teor de Lignina Klason.....	38
3.2.1.2	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	38
3.2.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	38
3.2.1.4	Análise Termogravimétrica (TGA/DTG).....	38
3.2.1.5	Difração de Raios X (DRX).....	39
3.2.2	Polpação Soda	39
3.2.3	Determinação do Teor de Lignina Karlson da Polpa Não-Branqueada (Número Kappa).....	41
3.2.4	Branqueamento da Polpa Não-Branqueada.....	42
3.2.5	Determinação do Teor de Lignina Karlson das Polpas Branqueadas (Número Kappa).....	45
3.2.6	Obtenção das Nanofibras de Celulose de Jacitara	45
3.2.6.1	Preparação da polpa celulósica para obtenção das nanofibras	45
3.2.6.2	Parâmetros para a obtenção das nanofibras.....	46
3.2.7	Caracterização da Nanofibras.....	47
3.2.7.1	Difração de Raios X.....	47
3.2.7.2	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	48
3.2.7.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	48
3.2.7.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	48
3.2.7.5	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	48
3.2.8	Confecção dos compósitos de nanofibras com PVAc	49
3.2.8.1	Cálculos para obtenção dos compósitos	50

3.2.9	Caracterização dos compósitos de nanofibras com poli (acetato de vinila)..	51
3.2.9.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS BRUTAS DE JACITARA.....	53
4.1.1	Caracterização Química Parcial	53
4.1.2	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	56
4.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	57
4.1.4	Análise Termogravimétrica (TGA/DTG).....	59
4.1.5	Difração de Raios X (DRX).....	60
4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS NÃO-BRANQUEADAS E BRANQUEADAS.....	61
4.2.1	Número Kappa	61
4.3	OBTENÇÃO DAS NANOFIBRAS DE JACITARA.....	63
4.4	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOFIBRAS DE CELULOSE DE JACITARA	66
4.4.1	Difração de Raios X.....	66
4.4.2	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	68
4.4.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	70
4.4.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	73
4.4.5.	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	74
4.5	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE NANOFIBRAS	75
4.5.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	75
5	CONCLUSÃO.....	77
5.1	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	78
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	79
	ANEXO 1 - DIFRATRÔMETRO DAS NANOFIBRAS DE JACITARA.....	88

ANEXO 2 - ESPECTRO VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (FTIR) OBTIDO PARA AS AMOSTRAS DE NANOFIBRAS.....	89
ANEXO 3 - GRÁFICO DE DSC DA NANOFIBRA TQ1-B5.....	90
ANEXO 4 - GRÁFICO DE DSC DA NANOFIBRA TQ1-B10.....	91
ANEXO 5 - GRÁFICO DE DSC DA NANOFIBRA TQ2-B5.....	92
ANEXO 6 - GRÁFICO DE DSC DA NANOFIBRA TQ2-B10.....	93
ANEXO 7 - GRÁFICO DE DSC DA NANOFIBRA TQ3-S5.....	94
ANEXO 8 - GRÁFICO DE DSC DA NANOFIBRA TQ3-S10.....	95
ANEXO 9 - GRÁFICO DE DSC DA NANOFIBRA TQ4-S5.....	96
ANEXO 10 - GRÁFICO DE DSC DA NANOFIBRA TQ4-S10.....	97

1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia, ciência em se utilizar matéria em nível atômico e molecular para o desenvolvimento de novos produtos, tem despertado a atenção de pesquisadores das mais diversas áreas no mundo devido ao seu enorme potencial ainda não explorado por completo, além das diversas possibilidades de aplicações nos mais variados setores. O estudo desta ciência envolve partículas com pelo menos uma de suas dimensões menores que 100 nm (QUA & HORNSBY, 2011). Quanto menor for a partícula, maior será a relação superfície/volume. Desta forma, têm-se mais átomos na superfície do que no interior do material, oferecendo propriedades únicas ainda não estudadas completamente pela ciência.

O estudo de diferentes estruturas em escala nanométrica baseadas em matérias-primas sustentáveis e de origem renovável é uma das áreas de pesquisa que tem se destacado consideravelmente nos últimos anos. A razão principal está relacionada com a necessidade de reduzir o consumo de materiais derivados de fontes não renováveis, e também a possibilidade de inovação tecnológica devido ao uso de novos materiais de alto valor agregado.

Um exemplo de nanomaterial biodegradável com potencial de aplicação é a celulose nanofibrilada (CNF), que se trata de um material ainda novo em nível comercial. Elevada cristalinidade, rigidez (módulo de Young), resistência à tração, superfície específica e transparência, bem como a sua abundância, além de ser um material biodegradável e renovável têm conduzido a imensos estudos de aplicação como material de reforço nas mais diversas áreas, como por exemplo eletrônica, alimentícia, têxtil, medicina e espacial. Entretanto, a aplicação deste novo material na indústria do papel é ainda muito reduzida.

Os materiais compósitos são formados por uma fase contínua denominada matriz, e uma fase dispersa, denominada carga ou reforço, trata-se de um material multifásico que exhibe uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de tal forma, se busca a obtenção da melhor combinação de propriedades e/ou redução de custos de produção (CALLISTER, 2007). Nos compósitos poliméricos reforçados com nanofibras, a fase contínua é constituída de uma resina e a fase dispersa de nanofibras. Quimicamente as nanofibras são constituídas basicamente de celulose, hemicelulose e lignina que combinadas tornam esta matéria-prima única com alta resistência e durabilidade, ademais, se pode

ressaltar que as fibras têm sido, nos últimos anos, amplamente investigadas e efetivamente aplicadas na engenharia de compósitos (SATYANARAYANA, 2007).

A utilização de fibras e nanofibras como reforço em matrizes poliméricas favorece aspectos ambientais e econômicos resultando em novos materiais com propriedades mecânicas diferenciadas e satisfatórias para ampla gama de aplicações (JONH & THOMAS, 2008).

A jacitara, conhecida cientificamente como *Desmoncus polyacanthos* Mart., é amplamente utilizada por comunidades tradicionais na confecção de peças artesanais e como utensílios no seu cotidiano rural. É uma valiosa fonte de fibra natural, que pode ser aplicada no desenvolvimento de diferentes materiais compósitos, inclusive no desenvolvimento de nanomateriais e nanocompósitos. O conhecimento das características destas fibras pode ampliar sua forma de utilização bem como agregar valor à matéria-prima e ao produto final (FONSECA *et al.*, 2013).

As fibras de jacitara possuem excelentes propriedades mecânicas, aparência esteticamente bonita, são amplamente aplicadas na fabricação de artesanatos na região da bacia amazônica do rio Negro, entretanto, produzem um alto volume de resíduo sólido. Dessa maneira, a utilização destas fibras na produção de compósitos poliméricos apresenta vantagens comuns às outras fibras naturais e, além disso, contribui para a reutilização deste resíduo gerado do artesanato.

A utilização de materiais compósitos reforçados com nanofibras naturais é uma área bastante promissora em Engenharia e Ciência dos Materiais, que proporcionará grandes avanços tecnológicos futuramente, dessa forma, o estudo das propriedades desses materiais é de extrema importância.

1.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo caracterizar as fibras brutas de jacitara e obter e caracterizar suas nanofibras.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i. Caracterização das fibras brutas de jacitara;
- ii. Caracterização das nanofibras de celulose avaliando as propriedades físicas, químicas e térmicas deste material;
- iii. Obtenção e caracterização de compósitos de matriz à base de PVAc com cargas de 0,7, 1,0 e 1,3 % de nanofibras pelo método de casting.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Neste capítulo serão apresentados os embasamentos bibliográficos necessários para o desenvolvimento deste projeto de pesquisa, envolvendo conceitos básicos sobre fibras e nanofibras vegetais, características do PVAc, seus principais compósitos, propriedades e aspectos estruturais.

2.1 FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS

As fibras lignocelulósicas são constituídas basicamente de lignina e diferentes morfologias de celulose, podem ser extraídas de uma grande variedade de fibras naturais, apresentando diferentes propriedades químicas, físicas e mecânicas. A utilização destas fibras em substituição às sintéticas como reforço de compósitos poliméricos é uma possibilidade bastante promissora, principalmente por serem biodegradáveis, atóxicas, de fonte renovável e por apresentarem baixo custo. Vários exemplos estão citados na literatura como potenciais modificadores de polímeros termoplásticos: sisal, coco, juta, rami, curauá, bagaço de cana de açúcar, soja, açaí, etc (ARAÚJO, 2003).

2.1.1 Parede Celular e Constituintes Macromoleculares das Fibras Lignocelulósicas

2.1.1.1 Celulose

A principal fonte de celulose é como polissacarídeo constituinte principal das paredes celulares das plantas, tendo recebido seu nome por esse motivo. Outros materiais contendo celulose incluem resíduos agrícolas, plantas aquáticas, palhas e outras substâncias vegetais. Além da celulose, esses materiais apresentam hemicelulose, lignina e uma quantidade comparativamente pequena de extrativos (pectina e ceras), conforme indicado na TABELA 1. A produção comercial de celulose abrange a madeira, isto é, fonte mais importante existente em florestas, ou em fontes altamente puras, como algodão.

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE ALGUMAS FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS TÍPICAS

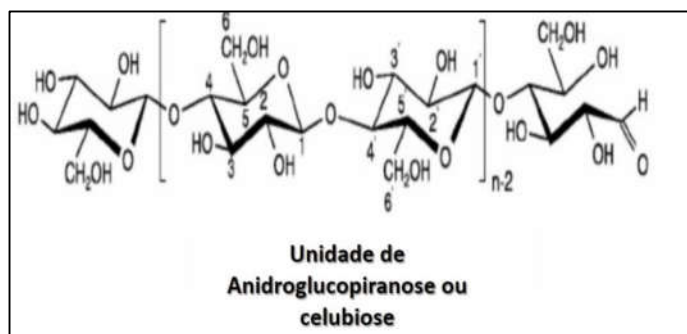
Composição (%)				
Fonte	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Extrativos
Bagaço de cana	40	30	20	10
Algodão	95	2	1	0,4
Juta	71	14	13	2
Rami	76	17	1	6
Sisal	73	14	11	2

FONTE: Adaptada de KLEMM (2003).

Há certas bactérias (como *Gluconacetobacter xylinum* e *Acanthamoeba castellanii*), algas (por exemplo, *Valonia ventricosa* e *Chaetamorpha melagonicum*), e fungos também produzem celulose. Devido às suas estruturas supramoleculares específicas, essas formas de celulose são frequentemente usadas como substâncias modelo para pesquisas futuras sobre estrutura de celulose, cristalinidade, polimorfos e reatividade do polímero, bem como para a desenvolvimento de novos materiais e biomateriais (KLEMM *et al.*, 2005; WARD, 1943).

A celulose é um polissacarídeo composto por unidades de β -D anidroglucopiranoose que se ligam entre si através dos carbonos 1-4, originando a estrutura de celobiose, conforme ilustrado na FIGURA 1 (SMOOK, 1989; SJÖSTRÖM, 1981). Apresenta-se como carboidrato polimérico de cadeia linear, que tendem a formar ligações de hidrogênio intra e intermolecular entre moléculas idênticas de glucose (MIMMS, 1993).

FIGURA 1 - ESTRUTURA MOLECULAR DA CELULOSE



FONTE: Adaptada de KLEMM (2003).

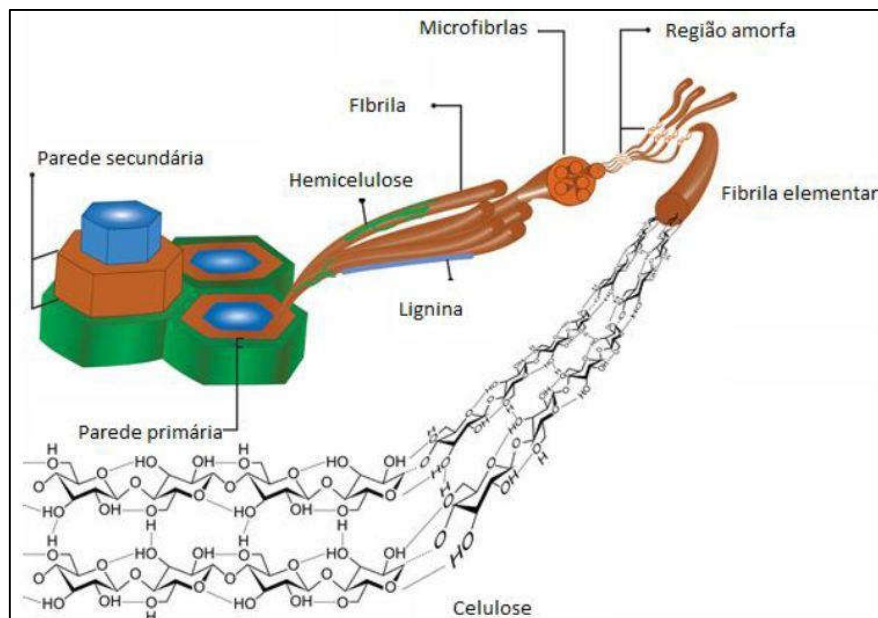
Os componentes da parede celular dos materiais lignocelulósicos são formados por arranjos concêntricos divididos em camadas com diferente composição química e orientação de elementos estruturais (FIGURA 2).

As fibras de celulose são compostas de microfibrilas compostas por fibrilas elementares, que são constituídas por moléculas de celulose. Estas fibrilas elementares, também chamadas de nanofibras possuem entre 2 e 20 nm de diâmetro e alguns micrometros de comprimento, onde os cristalitos medem por volta de 62 nm e as regiões não cristalinas não devem exceder a 5 nm em comprimento. Cerca de 30 a 100 cadeias de celulose são agregadas para formar uma fibrila elementar (FIGURA 2) (LENGOWSKI, 2016).

Segundo KOLLMANN & CÔTE (1968, apud POTULSKI, 2016), na parede primária, as fibrilas de celulose estão arranjadas em camadas delgadas que se cruzam formando um aspecto de redes, e sua espessura está compreendida entre 0,1 e 0,2 μm . A parede secundária corresponde a camada mais espessa da célula, depositada sobre a parede primária após seu crescimento superficial ter-se completado. Sua espessura pode variar de 1 a 10 μm e a porcentagem de celulose pode chegar a 90% ou mais.

Há regiões no interior de cada uma destas fibrilas, em que as cadeias de celulose são dispostas de forma bem ordenada (cristalina) e outras em regiões extremamente desordenadas (amorfo). A relação entre a quantidade de domínios cristalinos e amorfos da celulose é denominada grau de cristalinidade (CIOLACU; CIOLACU; POPA, 2010).

FIGURA 2 - ESTRUTURA HIERARQUICA DA CELULOSE EXTRAIDA DE PLANTAS



FONTE: LENGOWSKI (2016).

2.1.1.2 Hemicelulose

As hemiceluloses, também chamadas de polioses, são heteropolissacarídeos, de baixo peso molecular e menor grau de polimerização, e estão associadas à celulose e lignina na parede celular dos vegetais (SJÖSTRÖM, 1981).

As hemiceluloses são biopolímeros formados por unidade de xilose, manose, glucose, arabinose, galactose, ácido galactourônico, ácido glucourônico e ácido metilglucourônico (FENGEL & WEGENER, 1989), em proporções que variam de acordo com a espécie de madeira (MIMMS, 1993).

Enquanto a celulose contém exclusivamente a *d*-glucose como unidade fundamental, as hemiceluloses são polímeros cuja composição pode ser pentoses (5 carbonos) e hexoses (6 carbonos) (D'ALMEIDA, 1988 a).

2.1.1.3 Lignina

A lignina é um composto fenólico, ou seja, apresenta um grupo hidroxila (-OH) ligado a um anel aromático que nada mais é do que um anel de seis átomos de carbono, contendo três duplas ligações covalentes, alternadas entre ligações covalentes simples. Esta substância se deposita na parede celular dos vegetais,

sendo o segundo composto orgânico mais abundante na Terra, formada por três tipos de monômeros, os quais diferem na sua composição entre espécies, órgãos, tecidos e até mesmo entre frações da parede celular. A lignina é responsável pela resistência à compressão e rigidez que conferida à parede celular do vegetal (RAVEN *et al.*, 2001).

A molécula de lignina é muito grande, tem um alto grau de polimerização e possui uma estrutura tridimensional (MIMMS, 1993). Por isso, tem função de componente estrutural que proporciona às fibras propriedades de elasticidade e resistência (FENGEL & WEGENER, 1989).

O conteúdo de lignina é importante para a caracterização da madeira, em especial da polpa celulósica (FENGEL & WEGENER, 1989), pois influencia no rendimento e a alvura da mesma (ANDRADE, 2010).

2.1.1.4 Extrativos

Os extrativos são os constituintes não estruturais das fibras e são formados por uma grande quantidade de compostos quase exclusivamente, baixo peso molecular (SJÖSTRÖM, 1981), sendo possível extraí-los com água ou solventes orgânicos, como álcool e éteres (MIMMS, 1993).

2.1.1.5 Compostos Inorgânicos

Os compostos inorgânicos compreendem cerca de 1% da massa das fibras (SJÖSTRÖM, 1981), são constituídos principalmente de Cálcio (Ca), Potássio (K), Magnésio (Mg), Sódio (Na), Cloro (Cl), Fósforo (P), Alumínio (Al), Ferro (Fe) e Zinco (Zn), além de outros componentes em pequena quantidade (FENGEL & WEGENER, 1989). O conteúdo de compostos inorgânicos depende, exclusivamente, de condições ambientais (sítio e clima) e da localização das fibras.

2.2 JACITARA

A espécie *Desmoncus polyacanthos* Mart., popularmente conhecida como jacitara e que está representada na FIGURA 3 pertence à subfamília Arecoideae, tribo

Cocoseae e subtribo Bactridinae. É uma palmeira que tem sido valorizada pela alta qualidade de suas fibras (MIRANDA & RABELO, 2008; MIRANDA *et al.*, 2001).

FIGURA 3 - JACITARA



FONTE: REIS (2006).

A jacitara é esparsamente distribuída em sub-bosque e tem preferência por ambientes de baixa luminosidade com sombra difusa. Predomina com menor frequência em áreas abertas, porém tende a crescer na margem de caminhos, próximo de aberturas causadas por queda da árvore, áreas alteradas pela ação antrópica, ao longo de córregos. Além disso, pode desenvolver-se em áreas temporariamente alagadas (ISNARD & SPECK; MIRANDA, 2008; MIRANDA *et al.*, 2001).

Quando na forma de palmeira, os indivíduos de *D. polyacanthos* atingem muitas vezes crescimento superior a 10 metros de altura, sendo que em forma arbustiva crescem cerca de 2 metros, atingindo em ambos os casos diâmetro inferior a 2,5 m. Apresentam folhas com bainha armada de espinhos retos. Os frutos são de cor avermelhada (FIGURA 4) ou alaranjada quando maduros (LORENZI *et al.*, 1996).

FIGURA 4 - FRUTOS DA JACITARA



FONTE: REIS (2006).

Na FIGURA 5 está representada a jacitara colhido e ainda verde.

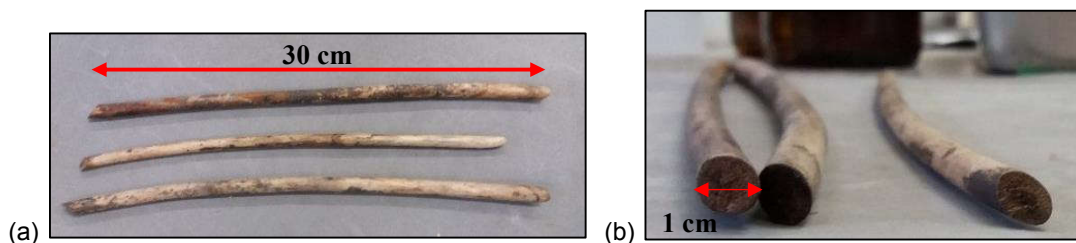
FIGURA 5 - JACITARA VERDE



FONTE: REIS (2006).

Já nas FIGURAS 6a e 6b estão ilustrados a jacitara seca e sem os espinhos. Observa-se na figura 6b que no interior dela há uma série de feixes tubulares internos.

FIGURA 6 - JACITARA SECA



FONTE: O autor (2017).

No Brasil, esta planta pode ser encontrada na floresta amazônica, restingas litorâneas, formações florestais do complexo atlântico, bem como em áreas perturbadas com vegetação secundária. A jacitara ocorre na Amazônia, Pará, Goiás, Espírito Santo, Rio de Janeiro e São Paulo (LORENZI *et al.*, 1996).

No Estado do Amazonas, os artesãos do município de Novo Airão usam as fibras do estipe de jacitara para fazer detalhes em preto ou vermelho nos artesanatos. No município de Barcelos, no Amazonas, os artesãos usam a fibra da Jacitara para fazer tipiti, paneiro, aturá, abano e peneira, mas são artefatos usados somente nas atividades domésticas e produção agrícola (SANTOS & FIGUEIRA, 2000).

Sobre a jacitara há falta generalizada de informações técnicas. Algumas informações esparsas, e na maioria das vezes, pontuais e pouco representativas são fornecidas, principalmente através do etnoconhecimento das populações encontradas

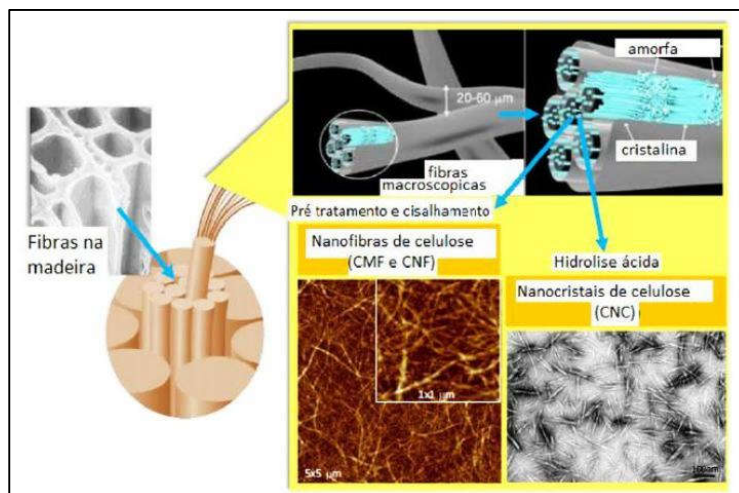
ao longo da bacia do Rio Negro. O Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) não inclui as fibras de palmeiras em suas pesquisas. Além disso, não há informações a respeito da produção atual dessas fibras. Sabe-se apenas que o potencial de produção é grande, por serem fibras de uso geral na Amazônia (AMAZONAS, 2005).

2.3 NANOCELULOSE

Os termos "nanocelulose" ou "nanomaterial celulósico" atualmente são utilizados para suprir a necessidade de materiais derivados de celulose com pelo menos uma dimensão na faixa de nanômetros. Este material foi descrito como um novo bionanomaterial sem data específica, como existe na natureza desde o início dos tempos, sendo então extraído recentemente. O isolamento de regiões celulósicas cristalinas na forma de monocristal, por um processo de hidrólise ácida foi relatado pela primeira vez em 1947. O primeiro relato sobre a destruição mecânica de celulose das fibras foi publicado em 1983 em dois artigos complementares (DUFRESNE, 2008).

As nanofibras de celulose têm sido amplamente utilizadas em nanocompósitos de polímeros. Tipicamente distinguem-se dois tipos principais de obtenção de nanocelulose: (i) a obtida do tratamento por ácido, denominado nanocristais de celulose (NCC), e (ii) a obtida da desintegração mecânica da polpa celulósica em água, denominada celulose microfibrilada (CMF) e celulose nanofibrilada (CNF), a preparada utilizando a combinação da oxidação química seguida da desintegração mecânica em água (FIGURA 7) (NECHYPORCHUK *et al.*, 2016, LENGOWSKI, 2016).

FIGURA 7 - LOCALIZAÇÃO DAS NANOCELULOSES NA ESTRUTURA DA MADEIRA



FONTE: Adaptada de SALAS *et al.* (2014).

2.4 OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE

Novos métodos de produção de nanofibras a partir de fibras de celulose têm sido propostos, podendo ser divididos em mecânicos, químicos, físicos e biológicos (FRONE *et al.*, 2011). Pela primeira vez, a combinação de tratamentos químicos e mecânicos para obtenção de nanofibras foi realizada por pesquisadores da Universidade de Toronto e tem sido então relatada com sucesso em vários trabalhos (IWAMOTO *et al.*, 2008; JONOBI *et al.*, 2009).

A fibrilação de fibras vegetais tem principalmente empregado tratamentos mecânicos, utilizando homogeneização, moagem e refinação (ABE *et al.*, 2007). Todos estes métodos levam a uma produção de gel com elevado teor de água, que pode ainda ser transformado em pó por secagem por aspersão (KOLAKOVIC *et al.*, 2011).

O processo de homogeneização consiste em passes da suspensão de fibras em um refinador de disco e, posteriormente na introdução do material num homogeneizador de alta pressão onde o mesmo é submetido a grande queda de pressão, com forças de cisalhamento e impacto capazes de causar a desfibrilação das fibras da celulose (NAKAGAITO *et al.*, 2009).

Este método produz um material heterogêneo podendo ser formado por fibrilas, microfibrilas, fragmentos de fibras e fibras inteiras. A porcentagem destes

componentes varia de acordo com o pré-tratamento dado ao material, o número de passes e a pressão aplicada. A produção de materiais mais homogêneos pode exigir maiores custos relacionados a pré-tratamentos químicos e enzimáticos que facilitam o processo de fibrilação e reduzem a energia consumida durante a produção (SYVERUD *et al.*, 2011).

Em trabalhos recentes, pesquisadores têm conseguido o isolamento de nanofibrilas de celulose a partir de serragem de madeira e polpa celulósica por meio de desfibrilação, permitindo assim a obtenção de nanofibrilas com largura média de 15 nm e alguns micrômetros de comprimento (ABE & YANO 2010; VARTIAINEN *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2013).

O equipamento consiste em um disco rotatório e um disco fixo com uma abertura ajustável entre eles para que por meio do contato mecânico as fibras de celulose sejam desfibriladas por forças de cisalhamento geradas pelas pedras de desfibrilação (FIGURA 8).

FIGURA 8 - MOINHO DE NANOCELULOSE SUPER MASSCOLLOIDER MASUKO SANGYO



FONTE: Adaptada de SPENCE (2011).

Para avaliar indiretamente o grau de fibrilação, autores têm medido as transmitâncias regulares de luz de filmes e compósitos de nanofibras. O aumento nas transparências dos materiais de MFC pode ser um indicativo do grau de fibrilação, uma vez que fibrilas apresentam potencial de espalhamento de luz baixa (CARRASCO, 2011). Desta forma um aumento na transmissão de luz indica aumento da transparência dos filmes nanoestruturados e um maior grau de fibrilação do material (UETANI & YANO, 2011; WANG *et al.*, 2013).

No processo de desfibrilação mecânica ocorre uma diminuição significativa no tamanho das fibras e um conseqüente aumento da área específica das mesmas. Uma

maior área específica permite uma maior ligação entre as nanofibrilas e menor espaço vazio ou menor tamanho dos poros entre elas, resultando numa maior densidade e maior transparência. Conforme verificado por Jonoobi *et al.* (2012), filmes nanocelulósicos mais densos apresentaram menor opacidade e maior transparência.

Alguns estudos foram realizados com objetivo de avaliar a influência da temperatura de secagem sobre a transparência de filmes nanoestruturados. Syverud *et al.* (2011) produziram películas com gramatura de 20 g / m² que foram secas em duas diferentes temperaturas: 23 e 30°C. Os filmes secos à temperatura de 30°C apresentaram menores transparências. Os autores explicaram que a maior temperatura causou a formação de bolhas responsáveis pelas regiões opacas.

Nogi e Yano (2009) descobriram que uma maior transparência pode ser obtida impregnando filmes nanoestruturados de celulose com polímeros opticamente transparentes como policarbonato ou resina acrílica.

A remoção de lignina da parede celular da madeira por processos de deslignificação é citada por autores como uma das etapas iniciais importantes para separação das fibras e obtenção de nanocelulose, facilitando a fibrilação e reduzindo a energia consumida no processo de desfibrilação mecânica (MORÁN *et al.* 2008). O tratamento de deslignificação com clorito de sódio (NaClO₂) foi usado em trabalhos para remoção da lignina, contudo pesquisadores concluíram que o uso deste método pode afetar a morfologia de nanofibrilas (YANO *et al.*, 2005; NOGI *et al.*, 2009; OKAHISA *et al.*, 2011).

Em relação às hemiceluloses, pesquisas realizadas indicam que é possível a obtenção de nanofibrilas a partir de polpa celulósica com a presença ou ausência destes polissacarídeos. De acordo com alguns trabalhos, a presença de hemiceluloses pode facilitar na obtenção de nanofibrilas durante o tratamento mecânico da polpa e aumentam as propriedades físicas de nanocompósitos. No processo de secagem, a presença de hemiceluloses impede a formação de ligações de hidrogênio irreversíveis entre as microfibrilas impedindo seu contato direto (IWAMOTO *et al.*, 2008).

Autores enfatizam que para a obtenção de nanofibrilas de celulose a polpa celulósica ou serragem de madeira que será submetida ao processo não deve ter sido completamente seca (ABE *et al.*, 2009; JONOBI *et al.*, 2012). A natureza hidrofílica da celulose provoca aglomeração irreversível durante a secagem. O processo de secagem gera fortes ligações de hidrogênio entre as fibras o que torna difícil a

obtenção de nanofibrilas de celulose finas e uniformes. (ABE *et al.*, 2007). As dimensões, morfologia e características das nanofibras obtidas em um processo dependem de alguns fatores como a fonte de celulose e o tipo de tratamento aplicado, conforme estudado por alguns autores (TONOLI *et al.*, 2012).

O elevado consumo de energia de refinação e a obtenção do material na forma de gel com grande porcentagem em água, podendo tornar mais difícil sua aplicabilidade e funcionalização, são apontadas por alguns autores como desvantagens do processo mecânico de desfibrilação (VARTIAINEN *et al.*, 2001; SPENCE *et al.*, 2011).

2.5. CRISTALINIDADE

A maioria dos materiais celulósicos é formado por regiões cristalinas e amorfas, em proporções variáveis, dependendo da origem e amostra do material. Entre estas duas regiões não existem fronteiras bem definidas, mas existem zonas de transição entre arranjos ordenados das cadeias de celulose (região cristalina) e arranjos com menos orientação ou desordenados (região amorfa) (SJÖSTRÖM, 1993).

O grau de cristalinidade da celulose refere-se à quantidade relativa de celulose na região cristalina (ordenada). Nesta região, a fibra apresenta maior resistência à tração, ao alongamento e à solvatação (FENGEL & WEGENER, 1984).

A reatividade e o comportamento da celulose são influenciados diretamente pela sua estrutura química e física. As regiões amorfas e cristalinas da celulose apresentam comportamento diferenciado em relação à acessibilidade de produtos químicos sendo responsáveis por reações não uniformes. A maioria dos reagentes penetra somente nas regiões amorfas e sobre a superfície das regiões cristalinas, somente as regiões intracristalinas não afetadas. Quando os domínios de celulose amorfa são degradados quimicamente existe um aumento do grau relativo de cristalinidade. Além disto, a estrutura física também influencia na solubilidade da celulose uma vez que a celulose se torna insolúvel na água, apesar da sua polaridade nesse meio, devido ao número limitado de grupos hidroxilas disponíveis para interagir com a água (PHILIPP & ALMEIDA, 1988).

As interações entre as moléculas de celulose têm influência significativa na resistência mecânica dos materiais de celulose tornando-se fundamental entender a

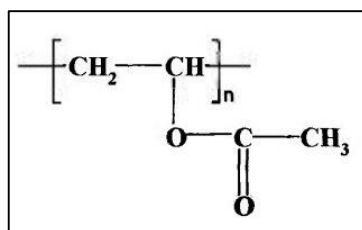
estrutura molecular da celulose para compreender seu comportamento (HINTERSTOISSER & SALMEN, 1999).

A determinação do grau de cristalinidade da celulose tem sido realizada por difração de raios X oferecendo resultados mais diretos, no entanto, com interpretações ainda em discussão (OH *et al.*, 2005).

2.6. POLI (ACETATO DE VINILA) (PVAc)

O PVAc é um polímero amorfo e termoplástico, cuja estrutura está representada na FIGURA 9 (MESQUITA 2002).

FIGURA 9 - ESTRUTURA DO POLI (ACETATO DE VINILA)



FONTE: Adaptada de MESQUITA (2002).

Na TABELA 2 apresenta-se as principais propriedades do PVAc. Algumas destas propriedades são muito dependentes da massa molar (MESQUITA, 2002).

TABELA 2 - PRINCIPAIS PROPRIEDADES DO POLI (ACETATO DE VINILA)

Propriedades	Valores
Índice de Refração	1,47
Densidade (g/cm ³) a 20°C	1,19
Absorção de Água (%)	3
Temperatura de Transição Vítre (°C)	28-31
Ponto de Amolecimento (°C)	35-50

FONTE: Adaptada de MESQUITA (2002).

O PVAc é solúvel em solventes aromáticos, ésteres, cetonas e hidrocarbonetos clorados, sendo também solúvel em tetrahidrofurano, metanol, etanol 95%, 2-propanol 90% e butanol 90%. É insolúvel em etanol anidro e hidrocarbonetos alifáticos (MESQUITA, 2002).

Além da grande importância do poli (acetato de vinila) como intermediário para a produção de álcool polivinílico (PVA) e outros poliacetais, o PVAc é utilizado em adesivos, tintas, papéis, materiais de construção, tecidos entre outras aplicações. Como adesivo, o PVAc possui boa combinação de propriedades, boa adesão a superfícies celulósicas, boa tolerância a outros materiais e resistência a seco, sendo que este polímero se tornou o mais importante na indústria de embalagens e de colas para madeira (MESQUITA, 2002).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e métodos necessários para o desenvolvimento deste projeto de pesquisa, envolvendo a caracterização da fibra bruta, obtenção/caracterização de nanofibras e respectivos compósitos.

3.1 MATERIAIS

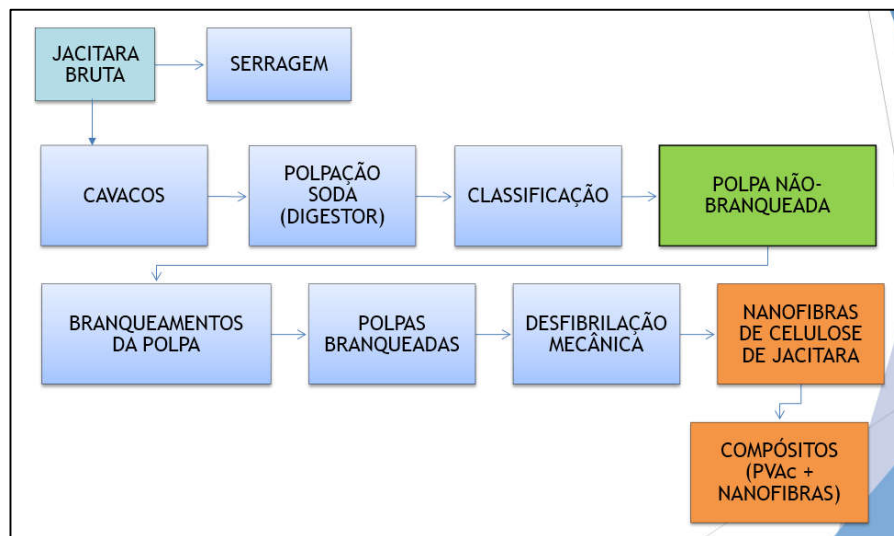
O material utilizado neste estudo foi a fibra bruta não branqueada de *Desmoncus polyacanthos* Mart., fornecida pela prof.^a Ms. Ninon Jardim da Universidade Estadual do Pará (UEPA). As fibras foram obtidas de uma comunidade situada às margens do Rio Negro, PA.

Os reagentes utilizados para a caracterização química, processos de deslignificação, número Kappa e obtenção dos compósitos foram: Ácido sulfúrico PA (marca Neon); Iodeto de potássio PA (marca Neon); Peróxido de hidrogênio 35% (marca Neon); Hidróxido de sódio PA (marca Cloroquímica); Clorito de sódio 80% (marca Cloroquímica); Tolueno PA (marca Neon); Ácido acético PA (marca Neon), Álcool etílico 99,8% (marca Neon) e o PVAc comercial (marca Cascorez®).

3.2 MÉTODOS

A FIGURA 10 está representado um fluxograma do processo de obtenção das nanofibras e dos compósitos, indicando as sequências das atividades.

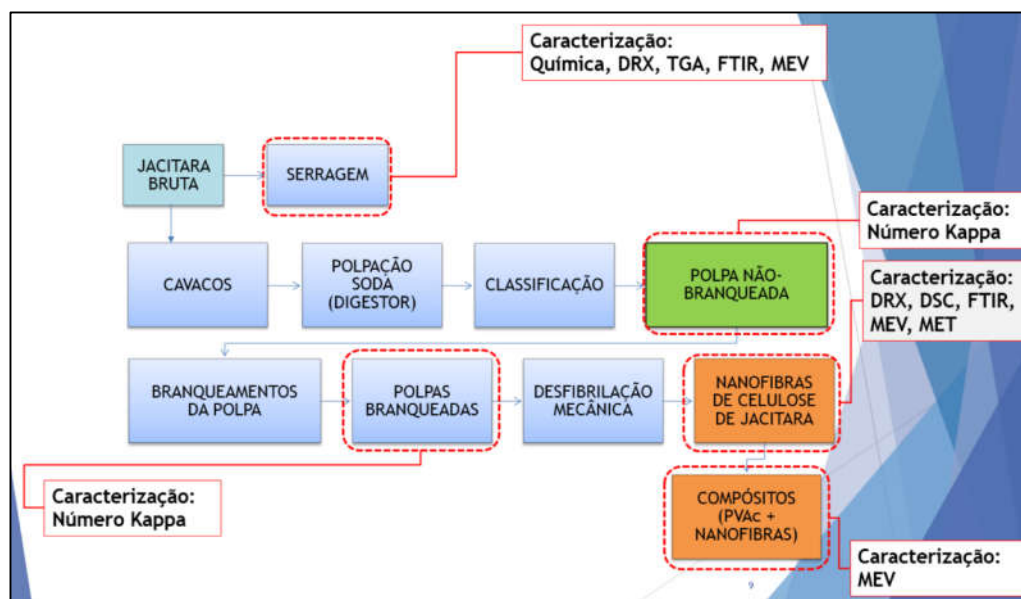
FIGURA 10 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DAS NANOFIBRAS E POSTERIOR COMPÓSITO



FONTE: O autor (2017).

Na FIGURA 11 consta um fluxograma do processo de obtenção das nanofibras e dos compósitos, indicando as caracterizações de cada etapa que foram realizadas neste trabalho.

FIGURA 11 - FLUXOGRAMA DE PROCESSO DE OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS E COMPÓSITOS COM RESPECTIVAS CARACTERIZAÇÕES



FONTE: O autor (2017).

3.2.1 Caracterização das Fibras Brutas de Jacitara

A matéria-prima (jacitara bruta) foi caracterizada quanto ao teor de umidade, teor de cinzas, solubilidade em água quente e fria, solubilidade em etanol e etanol/tolueno, solubilidade em hidróxido de sódio, teor de extrativos, teor de lignina, espectroscopia de absorção na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA) e difração de raios X (DRX). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

3.2.1.1 Caracterização Química Parcial

A análise química compreende a determinação de composição, bem como a extração, purificação e caracterização de seus constituintes. Por ser um material natural, requer procedimentos e métodos próprios na sua análise, e também das substâncias a ela relacionadas, que diferem dos métodos clássicos da química analítica (KLOCK & ANDRADE, 2013).

A análise pode ser conduzida determinando-se somente os principais componentes da parede celular, ou seja, os polissacarídeos (holocelulose) e lignina, além dos extrativos e cinzas. Entretanto, podem ser feitas análises bem mais detalhadas que fornecem a determinação de grupos funcionais, como grupos acetil, e dos padrões individuais dos polissacarídeos (KLOCK & ANDRADE, 2013).

Tem-se assim a chamada análise somativa que pode ser feita para se verificar exatamente como os componentes individuais são separados e determinados. Em qualquer caso, o objetivo de uma análise satisfatória é a soma de aproximadamente 100% para todos os componentes determinados. Este objetivo é difícil de ser obtido, especialmente se o número de análises individuais aumenta, causando lapsos ou sobrepondo resultados combinados com a adição de erros individuais. Valores entre 98 e 102% são geralmente aceitáveis (KLOCK & ANDRADE, 2013).

Para a realização da caracterização química, a jacitara (FIGURA 12) foi preparada para as análises de composição química de acordo com o Método TAPPI T 262 m-88 (Amostragem e Preparação de Madeira), sendo as amostras moídas em moinho de facas tipo Wiley TE-650/1 da marca Tecnal (FIGURA 13a) e usadas a porção de fibras que ficou retida na malha n°24 Internacional (60 mesh ASTM)

(FIGURA 13b). Todas as análises nesta seção foram realizadas no Laboratório de Polpa e Papel/Química da Madeira do Departamento de Tecnologia Florestal/UFPR.

FIGURA 12 - JACITARA COLHIDA



FONTE: O autor (2017).

FIGURA 13 - MOINHO DE FACAS TIPO WILLEY E SISTEMA DE PENEIRAS



FONTE: O autor (2017).

3.2.1.1.1 Teor de Umidade

O método utilizado foi o TAPPI T 264, determinando-se o teor de água como umidade presente na amostra. Neste método, utilizou-se 2 g de amostra de material e determinou-se a massa antes e depois da permanência dessa por 24 horas em estufa a $103 \pm 3^\circ\text{C}$ ou até o peso constante ser atingido.

A determinação de umidade é muito importante, visto que materiais lignocelulósicos são altamente higroscópicos.

3.2.1.1.2 Teor de Cinzas

Foi utilizado o método TAPPI T 211 om-93, que tem como objetivo a determinação de componentes inorgânicos (K, Ca, Si e Mg), reportados como cinzas.

Pode ser aplicado para todos os tipos de madeiras e fibras. A amostra é analisada por incineração do material orgânico em forno mufla na temperatura compreendida entre 600 e 850°C por 24 horas.

3.2.1.1.3 Solubilidade em Água

Utilizou-se o método TAPPI T 1-os-50 para determinação do teor de solúveis em água fria e quente. Água quente é usada para extrair taninos, gomas, açúcares e amidos.

3.2.1.1.4 Solubilidade em Etanol e Etanol-Tolueno

Os teores de substâncias solúveis foram quantificados de acordo com o método TAPPI T264. Esta fração de extrativos de madeira solúveis em álcool e tolueno é representada por resinas, ceras, graxas e compostos insolúveis em éter etílico. Já os teores de extrativos em etanol foram determinados de acordo com o método TAPPI T 204-cm7.

3.2.1.1.5 Solubilidade em Hidróxido de Sódio

Empregou-se o método TAPPI T 4-os-59 combinada com o TAPPI T 212 que tem por objetivo a determinação da solubilidade da amostra em hidróxido de sódio quando reduzida à forma de serragem. É usado geralmente na determinação do grau de ataque da madeira por fungos ou outros agentes de degradação. A análise é conduzida a temperatura de 100°C.

3.2.1.1.6 Determinação de Extrativos

Foi utilizado o método TAPPI T 264, extrativos de madeira são materiais solúveis em solventes neutros. Estas substâncias devem ser removidas antes de qualquer análise química, exceto quando o processo de extração e subsequente lavagem possa interferir nessas químicas.

3.2.1.1.7 Determinação do Teor de Lignina Klason

Buscando a caracterização inicial da fibra bruta, foi determinado do número Kappa baseado na norma TAPPI T 222-om88. Os carboidratos de amostra livre de extrativos são hidrolisados pela solução de ácido sulfúrico 72%. A lignina insolúvel no ácido é filtrada, depois seca e pesada.

3.2.1.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os ensaios foram realizados em um equipamento Perkin-Elmer PC1600, EE. UU com ATR (Refletância Total Atenuada) da Universidade de Guadalajara. Os espectros foram obtidos no intervalo de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, com uma resolução espectral de 4 cm^{-1} com 30 varreduras por espectro, onde as saídas espectrais foram registradas no modo de transmitância em função do número de onda.

3.2.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias das fibras brutas de jacitara foram obtidas através do Microscópio Eletrônico de Varredura modelo JEOL JSM-6390-LV da Universidade de Guadalajara com uma voltagem de aceleração de 10-20 kV. Antes do experimento, depositou-se a amostra sobre uma fita adesiva de carbono, metalizando posteriormente com ouro durante 50 segundos.

3.2.1.4 Análise Termogravimétrica (TGA/DTG)

As análises foram realizadas utilizando um equipamento Pyris-1 da Perkin-Elmer da Universidade de Guadalajara, com balança na vertical, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ como gás de purga da amostra e utilizando nitrogênio industrial como gás de purga da balança, ambos os gases controlados por um controlador de fluxo de gás da Perkin-Elmer. O intervalo de temperatura utilizado foi de 50 a 700°C com uma taxa de aquecimento constante de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Para todas as análises foram utilizadas massas entre 3 – 10 mg de amostra, em porta amostra de platina.

3.2.1.5 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X das fibras brutas de jacitara foram obtidos pelo difratômetro Bruker AXS D8 Advance, Alemanha, da Universidade de Guadalajara, equipado com uma fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$). Os ensaios foram realizados a 40 kV e 30 mA. Os padrões DRX se registraram em um intervalo angular 2θ entre 5 e 60° .

O IC foi calculado através da razão entre a área da região cristalina (A_c) e a área total coberta pela curva ($A_c + A_a$), composta pela área da região cristalina (A_c) e a área da região amorfa (A_a), a partir da EQUAÇÃO 1 (SPIER, 2010).

$$\text{IC} = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100 \% \quad (1)$$

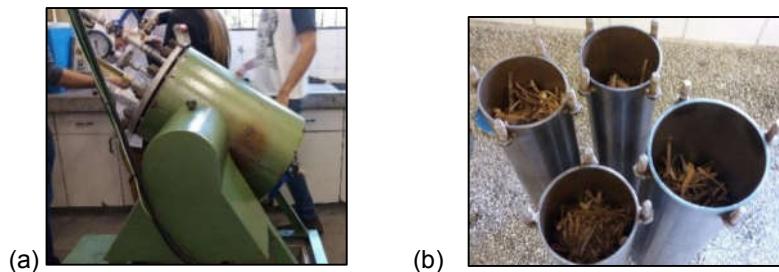
A intensidade dos picos foi obtida com o auxílio do software OringinPro 8.

3.2.2 Polpação Soda

Para obtenção da polpa celulósica de jacitara, ou seja, material desfibrado, é necessário cozinhar a fibra em meio a solução de hidróxido de sódio e utilizar o refinador de discos tipo Bauer. A lignina é responsável pela tonalidade escura da polpa de celulose. Dependendo do grau de cozimento efetuado, ocorre a pré-deslignificação porém ainda é necessário fazer uso de processos de branqueamento, não só para se obter uma celulose mais purificada, mas também para melhor alvura (PROCESSOS INDUSTRIAIS II, VCP, 2004). Para o branqueamento da polpa de jacitara, foram utilizados clorito de sódio e/ou peróxido de hidrogênio. Por fim, aplicou-se ação mecânica com auxílio de um moinho de pedras até 5 e 10 passes.

Para etapa de cozimento foi utilizado um digestor rotativo Modelo AU-E20 da marca REGMED de aço inoxidável, com aquecimento elétrico, com capacidade para 20 litros; dotado de 4 cápsulas de aço inoxidável, com capacidade unitária para 1000 ml (FIGURAS 14a e 14b). A jacitara bruta foi cortada em cavacos manualmente com auxílio de uma faca e a quantidade colocada em cada cápsula do digestor foi de 100 gramas absolutamente secos.

FIGURA 14 - JACITARA SECA NO INTERIOR DAS CÁPSULAS DO DIGESTOR



FONTE: O autor (2017).

As condições de cozimento foram adaptadas de CARVALHO *et al.* (2015) e estão representadas na TABELA 3.

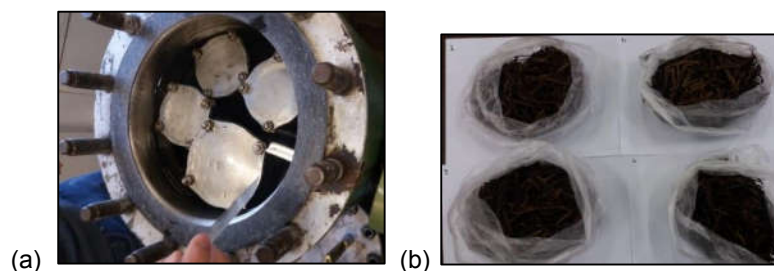
TABELA 3 – CONDIÇÕES EMPREGADAS NA POLPAÇÃO SODA

Parâmetro de Controle	Valor
Massa seca dos cavacos (g)	100 (por cápsula)
Teor licor / madeira (massa de água/massa de cavacos)	6:1
Teor de álcali (%)	14
Temperatura máxima do digestor (°C)	140
Tempo até a temperatura máxima (min)	40
Tempo na temperatura máxima (h)	1

FONTE: O autor (2017).

As cápsulas foram fechadas, inseridas no digestor e cobertas com água (FIGURA 15a). Após o cozimento, a jacitara apresentou bastante flexibilidade e visualmente já se observou uma deslignificação aparente, porém não se transformando em polpa, conforme indicado na FIGURA 15b. Ainda foi preservada a forma dos cavacos.

FIGURA 15 - JACITARA COZIDA COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO



FONTE: O autor (2017).

Optou-se por classificar a jácitara resultante do processo de cozimento em um refinador de disco Bauer Modelo MD-3000 da marca REGMED com água por 15 minutos (FIGURA 16). A amostra então foi retirada do refinador, lavada e posteriormente centrifugada. Por fim, observa-se que a jácitara está com aparência fibrosa após esta etapa, tendo suas dimensões sido reduzidas significativamente (FIGURA 17).

FIGURA 16 – REFINADOR DE DISCOS TIPO BAUER



FONTE: O autor (2017).

FIGURA 17 – POLPA DE JACITARA OBTIDA DO PROCESSAMENTO EM REFINADOR TIPO BAUER (NÃO-BRANQUEADA)



FONTE: O autor (2017).

3.2.3 Determinação do Teor de Lignina Karlson da Polpa Não-Branqueada (Número Kappa)

Buscando a caracterização inicial da polpa celulósica obtida do refinador de discos tipo Bauer, foi determinado do número Kappa que corresponde ao processo de oxidação da lignina residual contida na polpa celulósica após reação de iodeto de potássio (KI) e permanganato de potássio (KMnO₄) em solução acidificada por ácido sulfúrico (H₂SO₄). Para isso, foi seguido o método da norma TAPPI T236–om99.

3.2.4 Branqueamento da Polpa Não-Branqueada

Após a polpação soda, foram realizados 4 tratamentos químicos na polpa de jacitara e os respectivos parâmetros estão representados na TABELA 4. Referente ao nome dos tratamentos, “TQ”, “B” e “S” significa “Tratamento Químico”, “Brando” (menor concentração de reagentes) e “Severo” (maior concentração de reagentes).

TABELA 4 - TRATAMENTOS QUÍMICOS DE BRANQUEAMENTO DE POLPA DE JACITARA

Tratamento	Reagentes	Parâmetros
TQ1-B	Peróxido de Hidrogênio (1 vez)	Consistência = 10 % Massa de fibra seca = 10 g Água = 100 g Hidróxido de sódio = 1 % Peróxido de hidrogênio = 2 %
TQ2-B	Clorito de Sódio (1 vez)	10 g de polpa seca 1,5 g de clorito de sódio a 80 % 10 gotas de ácido acético 160 ml de água
	Peróxido de Hidrogênio (1 vez)	Consistência = 10 % Massa de fibra seca = 10 g Água = 100 g Hidróxido de sódio = 1 % Peróxido de hidrogênio = 2 %
TQ3 –S	Clorito de Sódio (3 vezes)	10 g de polpa seca 4,5 g de clorito de sódio a 80 % 30 gotas de ácido acético 480 ml de água
TQ4 –S	Clorito de Sódio (1 vez)	10 g de polpa seca 4,5 g de clorito de sódio a 80 % 30 gotas de ácido acético 480 ml de água
	Peróxido de Hidrogênio (1 vez)	Consistência = 10 % Massa de fibra seca = 10 g Água = 100 g Hidróxido de sódio = 3 % Peróxido de hidrogênio = 6 %

FONTE: O autor (2017).

Os processos de branqueamento TQ1-B e TQ2-B foram feitos de acordo com Venson (2008) (peróxido de hidrogênio) e Wise *et al.* (1946) (clorito de sódio). Já os processos TQ3-S e TQ4-S foram adaptados destes mesmos autores.

No branqueamento TQ1-B (FIGURA 18), tratando-se de consistência de 10 %, tem-se que para cada 10 g de polpa seca serão colocados em um saco plástico 100 g de água destilada, 0,1 g de hidróxido de sódio e 0,3 g de peróxido de hidrogênio (0,9 ml). Este material foi mantido em banho-maria a uma temperatura de 80°C durante uma hora. Serão realizadas no total de três vezes, sendo que em cada intervalo a polpa será lavada com água em abundância com intuito de eliminar possíveis resíduos de reagente. Ao final, centrifugou-se o material para armazenamento em refrigerador.

FIGURA 18 - POLPA DE JACITARA BRANQUEADA OBTIDA DO TQ1



FONTE: O autor (2017).

No branqueamento TQ2-B (FIGURA 19), colocou-se em um saco plástico 10 g de polpa seca, 1,5 g de clorito de sódio a 80%, 10 gotas de ácido acético glacial e 160 ml de água destilada. O material foi mantido em banho-maria a uma temperatura de 80°C durante uma hora. Após este procedimento, a polpa foi lavada e em seguida foi aplicado descrito no branqueamento TQ1. Por fim, centrifugou-se o material para armazenamento em refrigerador.

FIGURA 19 - POLPA DE JACITARA BRANQUEADA OBTIDA POR TQ2



FONTE: O autor (2017).

No branqueamento TQ3-S (FIGURA 20), foi aplicado o tratamento descrito em TQ2 com clorito de sódio, porém por 3 vezes. Em cada intervalo a polpa será lavada

com água em abundância a fim de eliminar possíveis resíduos de reagente. Ao final, centrifugou-se o material para armazenamento em refrigerador.

FIGURA 20 - POLPA DE JACITARA OBTIDA POR TQ3



FONTE: O autor (2017).

No branqueamento TQ4-S (FIGURA 21), tratando-se de consistência de 10 %, tem-se que para cada 10 g de polpa seca serão colocados em um saco plástico 100 g de água destilada, 0,3 g de hidróxido de sódio e 0,6 g de peróxido de hidrogênio (1,7 ml). Este material foi mantido em banho-maria a uma temperatura de 80°C durante uma hora. Após isso, a polpa foi lavada com água em abundância. Em outro saco, colocou-se junto a polpa anteriormente tratada 4,5 g de clorito de sódio a 80%, 30 gotas de ácido acético glacial e 480 ml de água destilada. O material foi mantido em banho-maria a uma temperatura de 80°C durante uma hora. Após este procedimento, a polpa foi lavada, e por fim centrifugou-se o material para armazenamento em refrigerador.

FIGURA 21 - POLPA DE JACITARA OBTIDA POR TQ4



FONTE: O autor (2017).

3.2.5 Determinação do Teor de Lignina Karlson das Polpas Branqueadas (Número Kappa)

Buscando a caracterização da polpa celulósica obtida dos branqueamentos, foi determinado do número Kappa que corresponde ao processo de oxidação da lignina residual contida na polpa celulósica após reação de iodeto de potássio (KI) e permanganato de potássio (KMnO₄) em solução acidificada por ácido sulfúrico (H₂SO₄). Para isso, foi seguido o método da norma TAPPI T236–om99.

3.2.6 Obtenção das Nanofibras de Celulose de Jacitara

A partir das polpas celulósicas branqueadas foram obtidas as nanofibras de celulose por desfibrilação com o moinho Microprocessador Super Masscolloider Masuko Sangyo (FIGURA 22), que consiste em um disco rotatório e um disco fixo com uma abertura ajustável entre eles, para que através do contato mecânico as fibras de celulose sejam desfibriladas, ou seja, reduzidas a tamanhos menores.

FIGURA 22 – MOINHO MICROPROCESSADOR MASUKO SANGYO – SUPPER MASSCOLLOIDER



FONTE: O autor (2017).

3.2.6.1 Preparação da polpa celulósica para obtenção das nanofibras

Antes de ser processada a polpa celulósica foi desintegrada em liquidificador com 450 W de potência por 10 min a uma consistência de 1% (fibras dos tratamentos TQ1, TQ2 e TQ3) e 2% (fibras do tratamento TQ4), conforme FIGURA 23.

FIGURA 23 – PREPARAÇÃO DA POLPA CELULÓSICA PARA OBTENÇÃO DAS NANOFIBRAS DE CELULOSE DE JACITARA



FONTE: O autor (2017).

3.2.6.2 Parâmetros para a obtenção das nanofibras

Os parâmetros de controle utilizados para obtenção das microfibrilas de celulose com moinho Microprocessador Super Masscolloider Masuko Sangyo estão apresentados na TABELA 5.

TABELA 5 - PARÂMETROS DE CONTROLE PARA OBTENÇÃO DAS NANOFIBRAS DE CELULOSE

Parâmetros de Controle	Condição
Rotação	1500 rpm
Distância entre Discos	0,1 mm
Número de Passes	5 e 10

FONTE: O autor (2017).

Os parâmetros utilizados foram determinados com base em estudos realizados por KANG e PAULAPURO (2006), YANO *et al.* (2007), ABE e YANO (2011) e HASSAN *et al.* (2011) utilizando o mesmo equipamento

Após a passagem da suspensão da polpa celulósica pelo moinho, a suspensão foi transformada do aspecto líquido para aspecto de gel (FIGURA 24).

FIGURA 24 – SUSPENSÃO DE CELULOSE NANOFIBRILADA



FONTE: O autor (2017).

Ao total, foram obtidos 8 tipos de nanofibras que estão detalhadas na TABELA 6.

TABELA 6 - NANOFIBRAS OBTIDAS DA DESFIBRILAÇÃO MECÂNICA

Nanofibra	Branqueamento Número de Passes
TQ1-B5	TQ1-B 5 passes
TQ1-B10	TQ1-B 10 passes
TQ2-B5	TQ2-B 5 passes
TQ2-B10	TQ2-B 10 passes
TQ3-S5	TQ3-S 5 passes
TQ3-S10	TQ3-S 10 passes
TQ4-S5	TQ4-S 5 passes
TQ4-S10	TQ4-S 10 passes

FONTE: O autor (2017).

3.2.7 Caracterização da Nanofibras

3.2.7.1 Difração de Raios X

Os difratogramas de raios X das nanofibras de jacitara foram obtidos pelo difratômetro Bruker AXS D8 Advance, Alemanha, da Universidade de Guadalajara, equipado com uma fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$). Os ensaios foram realizados a 40 kV e 30 mA. Os padrões DRX se registraram em um intervalo angular 2θ entre 5 e 90° .

O IC foi calculado através da razão entre a área da região cristalina (A_c) e a área total coberta pela curva ($A_c + A_a$), composta pela área da região cristalina (A_c) e a área da região amorfa (A_a), a partir da EQUAÇÃO 1 (SPIER, 2010).

3.2.7.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Aproximadamente 10 mg de suspensão de nanofibras foram dispostos em fôrmas de silicone e então permaneceram secando a temperatura ambiente até a completa secagem. Os ensaios foram realizados em um equipamento da Thermo Scientific modelo Nicolet Is50, equipado com um detector de refletância atenuada (ATR) do laboratório de físico-química da Universidade de Guadalajara. Os espectros foram obtidos no intervalo de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, com uma resolução espectral de 4 cm^{-1} com 30 varreduras por espectro, onde as saídas espectrais foram registradas no modo de transmitância em função do número de onda.

3.2.7.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para a caracterização das MFCs foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de transmissão, no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná, com auxílio de um microscópio eletrônico de transmissão da marca JEOL, modelo JEM 1200EXII Electron Microscope (600 mil X). A tensão de aceleração utilizada foi de 120kV, com aumentos de até 100000 vezes. As amostras de nanofibras foram preparadas através da dispersão por ultrassonificação das partículas em solução aquosa (proporção 1:1000). Uma gota de cada solução foi colocada em uma tela (gride) de cobre recoberta com filme suporte de carbono, e seca em estufa a vácuo por 2 horas à 60°C .

3.2.7.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para visualizar as estruturas e dimensões das suspensões de nanocelulose de jacitara foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura Tescan modelo VEGA 3 LMU do Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná. As amostras foram acondicionadas em stubs metálicos recobertas com fitas condutoras de cobre, sobre as quais, com o auxílio de uma pipeta Pasteur, depositou-se uma gota da suspensão de nanocelulose. Posteriormente elas passaram por secagem em estufa a 40°C durante 2 horas. Após a secagem as amostras receberam fina camada

de ouro por sputtering para prover condutibilidade elétrica na superfície e aumentar a emissão de elétrons secundários, obtendo assim, micrografias de melhor qualidade.

3.2.7.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As medidas de DSC das nanofibras foram realizadas em um equipamento da TA Instruments, modelo Discovery DSC 2500. Os ensaios foram realizados em atmosfera de nitrogênio. As amostras foram aquecidas de -20 à 400°C , a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, foram mantidas nesta temperatura por 1 min.

3.2.8 Confeção dos Compósitos de Nanofibras com PVAc

Foram produzidos filmes com gramatura objetiva de $16,6 \text{ g}/\text{m}^2$ (50% adesivo à base de PVAc + 50% água) com 0,7, 1,0 e 1,3% das nanofibras TQ1-B5, TQ1-B10, TQ4-S5 e TQ4-S10 pelo método de *casting*, totalizando 12 filmes. A gramatura foi escolhida após realizar testes com filme de adesivo à base de poli (acetato de vinila) e água destilada de 20, 30 e $40 \text{ g}/\text{m}^2$, sendo que as espessuras obtidas ficaram bem acima de 1 mm (ASTM D 882-02).

Na FIGURA 25 estão representados as fôrmas em que foram preparados os filmes que contém suspensão de nanofibras cuja área é de $0,0223 \text{ m}^2$.

FIGURA 25 – PREPARAÇÃO DE FILMES COM CELULOSE NANOFIBRILADA



FONTE: O autor (2017).

3.2.8.1. Cálculos para Obtenção dos Compósitos

Para os cálculos de composição dos filmes foram empregadas as EQUAÇÕES 2 e 3.

$$\text{Gramatura} = \frac{MS}{A} \quad (2)$$

Em que,

MS: massa seca de PVAc;

A: área da fôrma de silicone.

Desta forma, aplicando-se os valores de gramatura e área na EQUAÇÃO 2, foi obtido MS equivalente a 0,37018 g.

De acordo com a ficha técnica do fabricante de adesivo à base de PVAc, a porcentagem de PVAc na fórmula é de 0,5%. Através da EQUAÇÃO 3, calcula-se a massa úmida, ou seja, de adesivo à base de PVAc e água.

$$A. S. = \frac{MS}{MU} \quad (3)$$

Onde,

A.S.: valor absolutamente seco (0,005, isto é, 0,5%);

MS: massa seca (g) de PVAc;

MU: massa úmida (g).

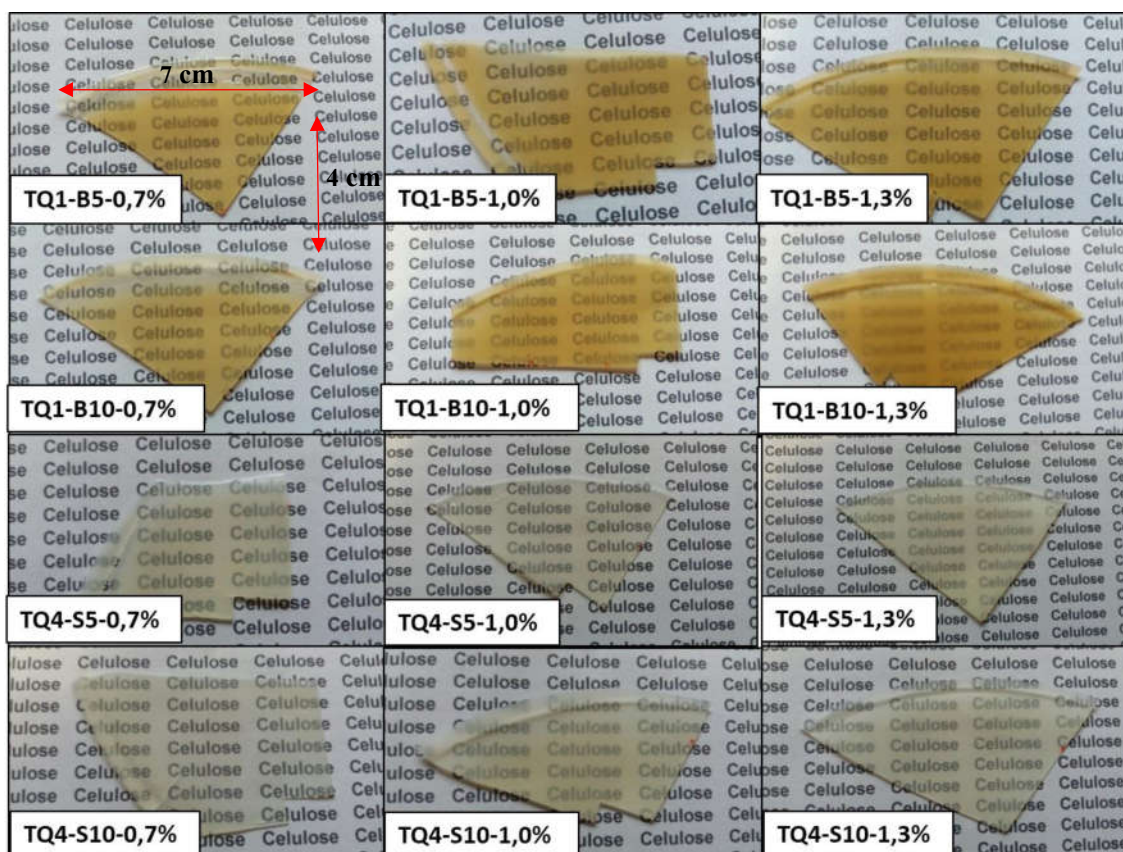
Assim, MU equivale a 74,36 g. Se a composição ideal do filme é de 50% de adesivo com 50% de água, a composição do filme sem as nanofibras é de 37,18 g de adesivo e 37,18 g de água.

Considerando-se um filme com 1% de nanofibra TQ1-B5 cuja concentração real foi de 1,3%, utiliza-se a EQUAÇÃO 3 para determinação da MU das nanofibras. Sendo A.S. igual a 0,013 e MS igual a 37,18 g, obtem-se MU equivalente a 2,86 g. Para compor um filme 50% PVAc e 50% água, necessita-se de 37,18 g de água. Neste caso, seria o caso de se acrescentar 34,32 g de água. Logo, a composição do filme final é de 37,18 g de adesivo, 2,86 g de nanofibras e 34,32 g e água. Desta forma se sucedeu para os demais filmes.

Os filmes de nanofibras foram produzidos pela deposição deste material, água destilada e o adesivo à base de poli (acetato de vinila) previamente homogeneizados

sobre uma fôrma de silicone (FIGURA 25). O material resultante (FIGURA 26) foi acondicionado em câmara climatizada à temperatura de 23 ± 2 °C e umidade relativa de 50 ± 2 % (TAPPI T402–om-94). Após secos, os filmes foram encaminhados para visualização das micrografias por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

FIGURA 26 - FILMES CONTENDO CELULOSE NANOFIBRILADA



FONTE: O autor (2017).

3.2.9 Caracterização dos compósitos de nanofibras com poli (acetato de vinila)

A análise de caracterização dos filmes de nanofibras está descrito a seguir.

3.2.9.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foram realizadas as análises com o intuito de se visualizar as estruturas e dimensões dos filmes com o Microscópio Eletrônico de Varredura Tescan Veja 3 Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná, citado na visualização da suspensão de nanocelulose, com os mesmos critérios de preparação de amostras.

Para a visualização da superfície, os filmes foram cortados e aderidos a fita condutora de cobre. Foram então colados no suporte metálico, permitindo desta forma melhor detecção do microscópio.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussão obtidos neste projeto de pesquisa com relação à caracterização da fibra bruta, obtenção/caracterização das nanofibras e respectivos compósitos.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS BRUTAS DE JACITARA

4.1.1 Caracterização Química Parcial

Na TABELA 7 estão apresentados os valores médios da composição química parcial das fibras brutas de jacitara.

TABELA 7 - CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA PARCIAL DA FIBRA BRUTA DE JACITARA

Componentes	(%)
Umidade	19,09 ± 1
Cinzas	1,27 ± 0,02
Extrativos em Etanol/Tolueno	3,07 ± 0,23
Extrativos em Etanol	0,91 ± 0,5
Extrativos Totais	3,98 ± 1
Lignina	16,45 ± 0,4

FONTE: O autor (2017).

Os teores de cinzas, umidade e extrativos para este material são encontrados na literatura, assim como de celulose e hemiceluloses. Com relação as solubilidades em água quente, água fria e hidróxido de sódio, estas não estão disponíveis (FONSECA *et al.*, 2013).

Em se tratando de fibras vegetais, a composição química sofre grandes variações nos teores de seus constituintes porque são características que dependem de vários fatores, como espécie, variedade, tipo de solo, condições climáticas, entre outros. Portanto, os valores encontrados são consistentes com os reportados em literatura e estão situados na faixa encontrada para outras espécies de fibras como o *Arundo donax* (Cana-do-reino) e *Merostachy multiramea* Hack. (Taquara-lixia) (SATYANARAYANA *et al.*, 2018).

Ainda não foram determinados os teores de celulose e hemiceluloses, sendo que este representa a subtração entre o teor de holocelulose e celulose. Entretanto, estas análises serão realizadas na Universidade de Guadalajara. Os teores de substâncias solúveis foram determinados e estão representados na TABELA 8.

TABELA 8 - TEOR DE SOLÚVEIS NAS FIBRAS BRUTAS DE JACITARA

Solubilidade	Teor (%)
Em água quente	2,51 ± 0,39
Em água fria	0,45 ± 0,73
Em hidróxido de sódio	21,74 ± 0,96

FONTE: O autor (2017).

Segundo Salazar (2000), o teor de umidade está diretamente relacionado com a biodegradação das fibras, uma vez que microrganismos deteriorantes necessitam de água livre para realização de suas atividades metabólicas. Entretanto, fibras naturais apresentam potencial de utilização como matéria-prima em diversos setores de produção de bens de consumo duráveis preocupados em oferecer produtos menos agressivos ao meio ambiente. Fibras são higroscópicas, sendo que não é comum analisar-se amostras completamente secas, devido a possíveis mudanças na estrutura e composição (KLOCK *et al.*, 2005).

Os extrativos solúveis em água fria incluem os sais orgânicos, açúcares, resinas e taninos. As resinas estão envolvidas na proteção das folhas contra a perda excessiva de água, enquanto os taninos são compostos fenólicos presentes em concentrações relativamente elevadas em folhas de uma ampla variedade de plantas, como as angiospermas e o seu sabor adstringente os tornam os mais importantes protetores das plantas contra a herbivoria (ANNUNCIADO, 2005).

A determinação do teor de cinzas refere-se à porção inorgânica da fibra, ou seja, componentes como potássio, cálcio, silício e magnésio. A quantidade de cinzas é inversamente proporcional à quantidade de matéria orgânica combustível. Logo, a partir dos resultados (TABELA 7), é possível concluir que os resíduos da fibra estudada podem ser reaproveitados como fonte de energia.

Quanto a solubilidade em água fria, vale destacar aqui a possibilidade de alteração da porcentagem de extrativos solúveis em água fria devido à lavagem da fibra com água corrente após o recebimento para a retirada de possíveis resíduos. A

jacitara foi seca ao ar livre, porém para confirmar tal hipótese, seria necessário realizar testes não somente com fibras lavadas, como foi feito, mas também com as fibras não lavadas.

Extrativos em hidróxido de sódio são substâncias ácidas que reagem com o hidróxido de sódio (substância alcalina) e formam um sal. Logo, através da TABELA 8 sabe-se a porcentagem dessas substâncias presentes na fibra de jactara. Outros trabalhos citam a fibra de banana e de Sisal como tendo o dobro da quantidade deste tipo de extrativo. A solubilização em hidróxido de sódio de 21,74% representa o comportamento da fibra diante de ataque químico, como citado por Abraham e co-autores (2013). Regiões amorfas facilitam a difusão de produtos químicos, enquanto as regiões cristalinas dificultam.

Segundo Klock e Muniz (1998), a água quente é usada para extrair taninos, gomas, açúcares, amido e pigmentos. Conclui-se que a fibra de jactara apresentou baixos teores de solubilidade em água quente comparado a outras fibras citadas na literatura como o Sisal, o Curauá e a Banana. Isso ocorre, provavelmente, devido ao fato de as fibras de jactara não serem extraídas de folhas, mas sim de algo semelhante a bambu. A solubilização em água quente apresentou maior teor em relação à água fria, conforme mencionado por Klock *et al.* (2005).

Segundo Anunciado (2005), o etanol/tolueno extrai graxas, óleos, gorduras, ceras, compostos insolúveis em éter etílico, algumas resinas e, possivelmente, algumas gomas. Isso significa que a fibra de jactara contém um teor relativamente baixo de graxas, óleos e ceras. Observando-se a Tabela 8, verifica-se que ao se comparar o valor de extrativos em etanol/tolueno e etanol, o teor citado anteriormente é mais devido a solubilidade em tolueno. Ainda se conclui que a soma dos dois valores gera o teor de extrativos totais. O teor de extrativos totais presente nas fibras de jactara influencia, proporcionalmente, na densidade da fibra (BOWYER; SHMULSKY; HAYGREEN, 2003), bem como aumentam sua resistência natural, protegendo o vegetal contra o apodrecimento (IPT, 1988).

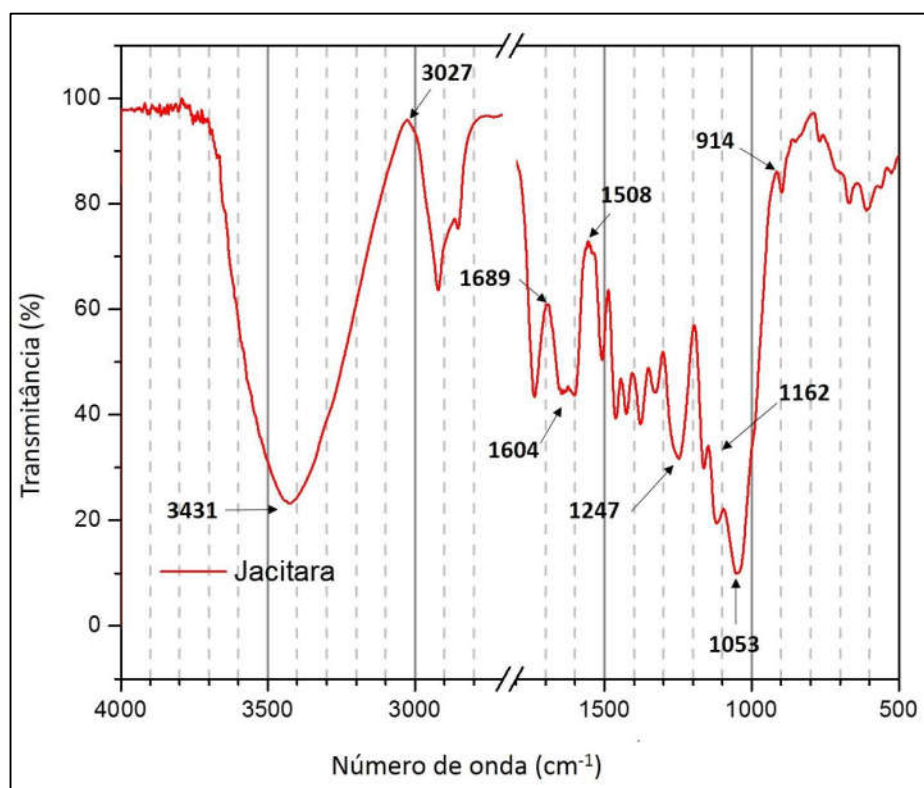
Assim, é possível explicar a maior resistência de algumas fibras vegetais quando comparadas às fibras sintéticas, principalmente se tratando da fibra de jactara que apresenta uma porcentagem considerável de lignina, conforme se nota ao analisar a TABELA 7. Maiores teores de lignina levam a uma degradação mais lenta, pois este é um composto que confere rigidez. Isto serve para justificar a degradação mais rápida do Sisal comparada à degradação do Coco em ensaios feitos em

laboratório por Salazar (2005, p.106). Dessa forma, o valor encontrado para a jacitara deve ser considerado como um dos indícios de que é um potencial reforço na produção de compósitos, porém vale ressaltar que talvez esta fibra não seja ideal em outros setores industriais que se busca materiais que são facilmente biodegradáveis.

4.1.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Na FIGURA 25 apresenta-se o gráfico de FTIR para a fibra bruta de jacitara com as indicações das possíveis bandas, onde pode-se verificar os grupos hidroxila, bem como as bandas que representam a celulose, hemicelulose e lignina, de acordo com dados da TABELA 9.

FIGURA 27 - ENSAIO DE FTIR REALIZADO PARA A FIBRA BRUTA DE JACITARA



FONTE: O autor (2017).

Ao analisar a FIGURA 26 pode-se verificar picos em duas áreas, perto de 3000 cm⁻¹ e próximo aos 3500 cm⁻¹, o que indica presença de CH e OH, respectivamente (SARKAR & DIPA RAY, 2001). Estas são as maiores bandas identificadas no gráfico,

o que já era esperado, visto que o material analisado tem origem vegetal. Ainda é possível verificar a banda obtida em torno dos 1000 cm^{-1} , com o espectro obtido para a fibra no presente estudo.

De acordo com Houck (2009), as bandas de absorção (em cm^{-1}) características para as fibras de algodão são: 3450–3250; 2900; 1630; 1430; 1370; 1100–970; 550. Para a fibra que está em estudo neste trabalho, verifica-se que os picos são nas mesmas regiões em comparação com a fibra de algodão (ROJAS *et al.*, 2011). As bandas obtidas por FTIR representam características de formação estrutural, e não de composto específico. Entretanto, na TABELA 9 encontram-se as principais bandas de FTIR encontradas em plantas.

TABELA 9 - ALGUMAS DAS PRINCIPAIS BANDAS DE INFRAVERMELHO ENCONTRADAS EM PLANTAS

Tipo	Número de onda (cm^{-1})
α - D – glucose	915, 840
β - D – glucose	915, 900
β - D – frutose	873, 869
β - D – celulose	916, 908
Celulose	1170-1150, 1050, 1030
Lignina	1590, 1510
Hemicelulose	1732, 1240
Pectina	1680-1600, 1260, 955

FONTE: STUART (2004).

Próximo de 1750 cm^{-1} há uma área que indica presença de grupo carbonila (C = O). A deformação angular entre 3339 e 3564 cm^{-1} indica presença de grupos hidroxila, os quais, na cadeia de celulose, são capazes de interagir uns com os outros formando ligações hidrogênio de dois tipos: intramoleculares (entre os grupos hidroxila da mesma cadeia), que são responsáveis pela rigidez das cadeias, e intermoleculares (entre os grupos hidroxila de cadeias adjacentes), responsáveis pela formação da estrutura supramolecular. (MORGADO, 2009).

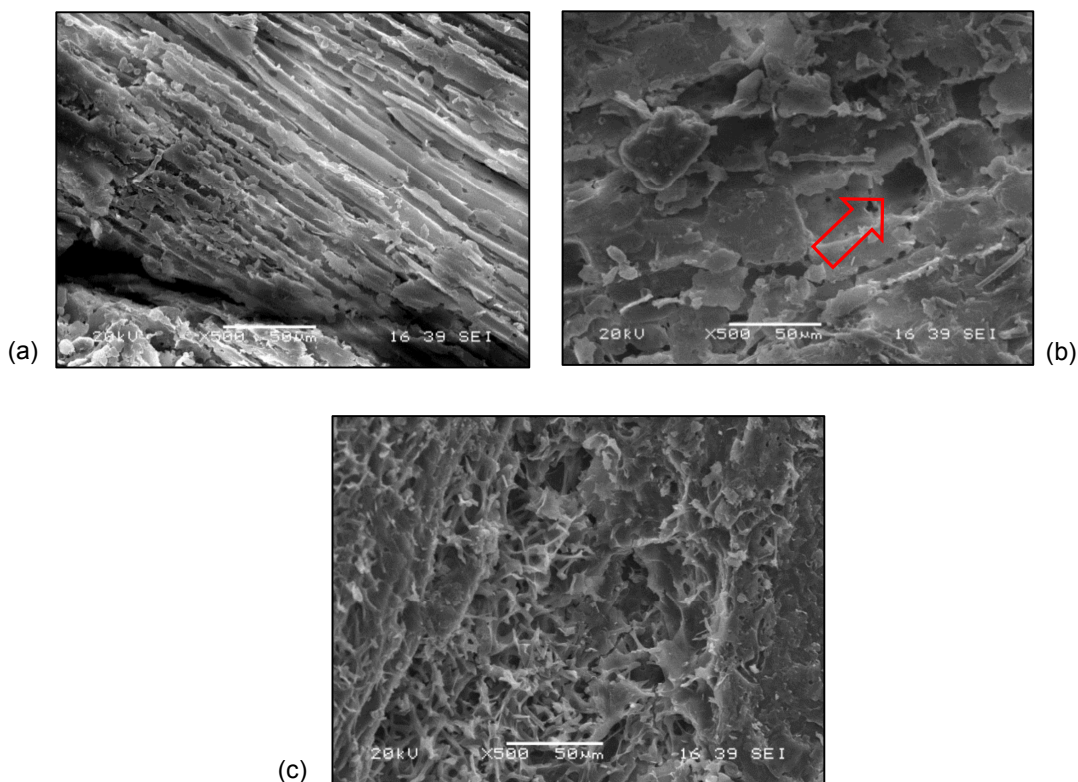
4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

De acordo com as micrografias da FIGURA 27, a superfície da fibra é de aparência irregular devido a presença de uma superfície externa não-celulósica

composta de materiais de cementação incluindo lignina, hemiceluloses, pectina, óleos e ceras característicos de troncos de madeira. A fibra está em forma de camadas semi-retangulares de comprimento de 60 μm , altura de aproximadamente 50 μm e de profundidade de 1 μm .

A micrografia (a) sugere feixes de fibras alinhadas como observado para o bagaço da cana-de-açúcar (SATYANARAYANA *et al.*, 2018). Já a micrografia (b) sugere células retangulares com parede celular espessa e irregular, que foi observado em outras fibras como Sisal e Curauá (TROMBETTA, 2014). As micrografias (b) e (c) sugerem a presença de “lacuna” cuja posição e dimensões diferem quanto ao tipo de fibra.

FIGURA 28 - MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV DA FIBRA BRUTA DE JACITARA. (a) SEÇÃO TRANSVERSAL A FIBRA BRUTA (500 X); (b) e (c) SEÇÕES TRANSVERSAIS DA FIBRA BRUTA (500 X)

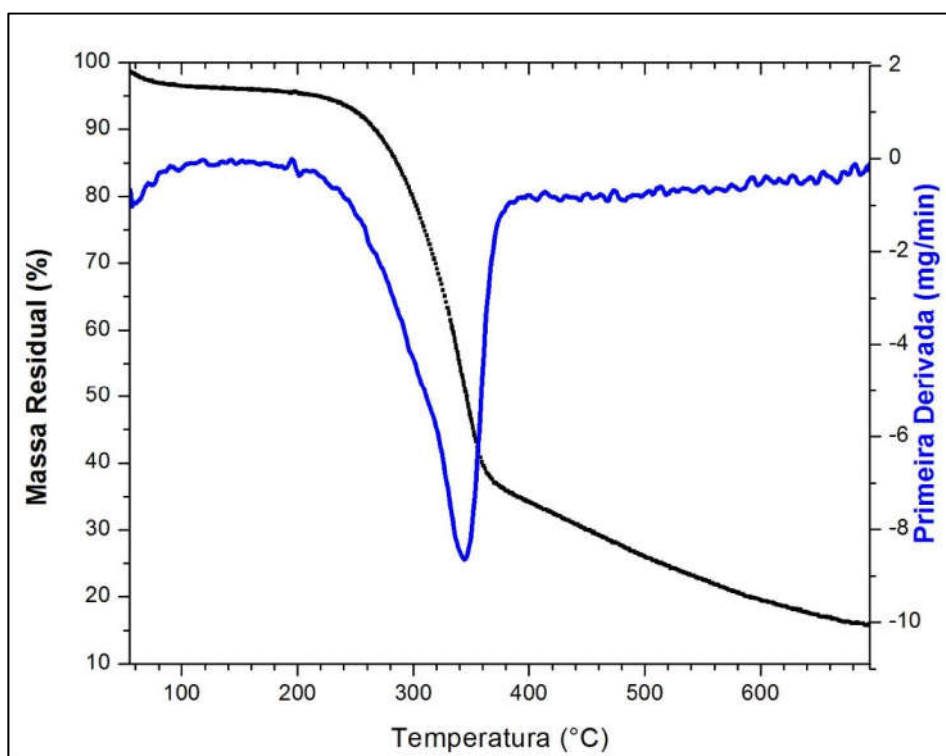


FONTE: O autor (2017).

4.1.4 Análise Termogravimétrica (TGA/DTG)

As curvas de TGA e DTG da fibra de jacitara podem ser observadas na FIGURA 28.

FIGURA 29 - GRÁFICOS DE TGA E DTG DA FIBRA BRUTA DE JACITARA



FONTE: O autor (2017).

A FIGURA 28 representa a curva de TGA da jacitara bruta que contém dois estágios de degradação, sendo a temperatura de degradação térmica equivalente a 343°C. O primeiro estágio de perda de massa ocorre entre 50 e 100°C que corresponde a vaporização da água na amostra, alcançando 2,4% na perda de massa. O segundo estágio de perda de massa apresenta pico de degradação ocorre entre 200 e 343°C, resultando na degradação térmica da celulose e hemicelulose. A maior decomposição final se dá em altas temperaturas (343 – 415 °C) devido à pirólise da lignina em que praticamente todo o componente celulósico se degradou. Provavelmente, a presença de grupos fenil na lignina dificultou a decomposição da mesma por se tratarem de grupos com anel aromático que necessitam de maior energia para o rompimento das ligações. Isto porque este processo se estendeu a

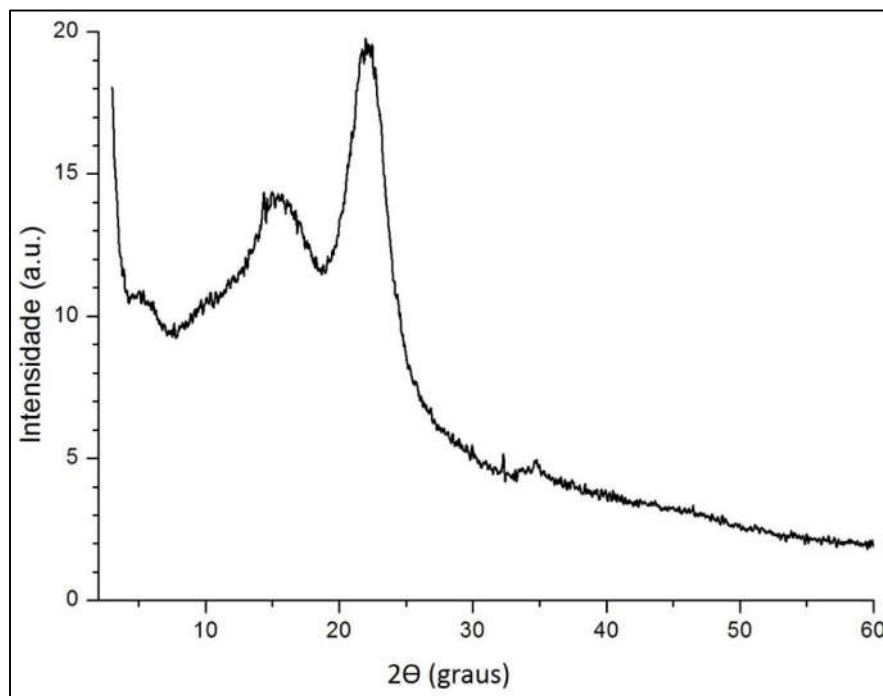
todo intervalo de temperatura, começando antes de 200 °C, indo até 700 °C. No caso das fibras vegetais não tratadas, a temperatura máxima de degradação da celulose está por volta de 344°C. A porcentagem de massa perdida da fibra de jacitara foi de 65%.

4.1.5 Difração de Raios X (DRX)

A FIGURA 29 apresenta o difratograma de raios-X da fibra bruta de jacitara. Os picos presentes em ângulos próximos a $2\theta = 15^\circ$ e $22,5^\circ$ são característicos de materiais lignocelulósicos contendo celulose tipo I (ANDRADE-MAHECHA, 2012; MORAES, 2013). De acordo com a FIGURA 29, as áreas dos picos cristalinos foram localizadas em aproximadamente $2\theta=17,36^\circ$ e $22,53^\circ$.

Com auxílio do software OriginPro 8, foram obtidas as áreas das regiões cristalinas e amorfas, sendo que o índice de cristalinidade calculado a partir da EQUAÇÃO 1 foi de 40,7%.

FIGURA 30 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DA FIBRA BRUTA DE JACITARA



FONTE: O autor (2017).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS NÃO-BRANQUEADAS E BRANQUEADAS

4.2.1 Número Kappa

Os valores de número Kappa encontrados para a polpa celulósica de fibra jacitara e das polpas branqueadas estão representadas na TABELA 10.

O número Kappa é utilizado para determinar a quantidade de lignina residual na polpa, e está relacionado a aplicação final dos papéis. Quanto maior o número Kappa maior a rigidez e resistência da fibra.

Outros trabalhos já utilizaram polpa celulósica deslignificada para produção e caracterização da celulose nanofibrilada, uma vez que a remoção da lignina, que proporciona rigidez à fibra, pode facilitar o processo de desfibrilação e reduzir a energia gasta na obtenção de nanofibrilas (WANG *et al.* 2013; LENGOWSKI, 2012).

Ao se comparar as TABELAS 7 e 10, verifica-se que o teor de lignina foi reduzido em aproximadamente 3%. Como os parâmetros de controle do processo soda (TABELA 3) foram arbitrados por não haver dados na literatura, foi feito vários branqueamentos de fibra (TABELA 10) afim de se reduzir ao máximo o número Kappa, e conseqüentemente o teor de lignina residual da polpa. Fibras tratadas com hidróxido de sódio passaram pelo rompimento do hidrogênio da Hidroxila (OH) da estrutura da fibra, aumentando a rugosidade superficial, removendo parte da lignina e hemicelulose (BELTRAMI *et al.*, 2014).

Dos 4 tratamentos de deslignificação empregados, TQ3-S e TQ4-S foram os mais eficazes na deslignificação da polpa. Entretanto, vale ressaltar que no tratamento TQ4-S se utiliza menos clorito de sódio, o que é menos prejudicial ao meio ambiente.

TABELA 10 - NÚMERO KAPPA E TEOR DE LIGNINA DA ETAPA DE BRANQUEAMENTO DA POLPA DE JACITARA

Tratamento	Número Kappa	Teor de Lignina (%)
Fibras não-branqueada	103,5	13,4
TQ1-B	59,7	7,7
TQ2-B	28,4	3,7
TQ3-S	4,3	0,6
TQ4-S	4,4	0,6

FONTE: O autor (2017).

A finalidade da deslignificação com oxigênio é remover a lignina residual presente na polpa antes do início da etapa de branqueamento. O fundamento da deslignificação se baseia na degradação da lignina por radicais livres formados a partir da reação entre o oxigênio e os grupos fenólicos presentes na lignina que são dissociados quando da existência de altas temperaturas e condições alcalinas. Nesse estágio, a remoção da lignina é monitorada através da redução do número Kappa (ALA-KAILA & REILAMA, 2001; JOUTSIMO *et al.*, 2002). Uma das substâncias alcalinas que pode ser usada durante o processo são é o hidróxido de sódio.

Zou *et al.* (2000) observaram que existe uma complexidade na cinética de deslignificação com oxigênio, sendo a taxa de reação específica para cada espécie de madeira e do processo de polpação aplicado. A velocidade de reação é mais rápida nos primeiros 5 a 10 minutos, tornando-se mais lenta com o decorrer da reação. A taxa de deslignificação está diretamente relacionada à difusão de oxigênio e álcali dentro da parede celular e à quantidade e composição de lignina residual presente na polpa marrom. A diminuição da taxa de reação após 10 minutos tem sido atribuída a limitações de transferência de oxigênio e álcali para o interior da parede celular, condensação da lignina durante a reação e presença de complexos lignocarboidratos, de baixa reatividade, na polpa marrom.

A seletividade e a eficiência do processo de deslignificação com oxigênio são fatores determinantes para sua avaliação. Sabe-se que o estágio de oxigênio apresenta baixa seletividade em relação aos outros processos oxidativos, apresentando alta degradação da celulose com conseqüente perda de viscosidade da polpa. Na deslignificação com oxigênio ocorre a clivagem oxidativa das cadeias de celulose e hemicelulose pela ação de intermediários do peróxido de hidrogênio, este último gerado como subproduto da oxidação da lignina e dos grupos terminais redutores dos carboidratos. A presença de metais de transição no sistema acelera as reações de clivagem oxidativa dos carboidratos (CHEN & LUCIA, 2002; ERICSSON *et al.*, 1971).

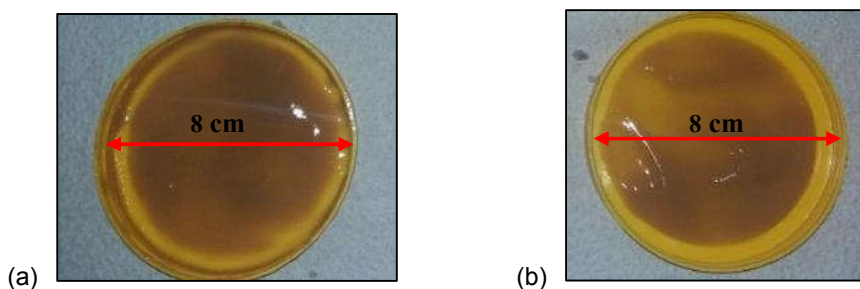
O clorito de sódio reage com a lignina, ocorrendo a fragmentação oxidativa da lignina e parte dela dissolve-se como cloreto de lignina. A acidificação remove as impurezas ligadas às superfícies das fibras (ABRAHAM *et al.*, 2013; CHEN *et al.*, 2014). Pelo fato do peróxido de hidrogênio atacar o anel aromático, é agressivo à lignina e parcialmente à hemicelulose. Este processo age fortemente nos metais do material

lignocelulósico, sendo assim, menos efetivo na redução da lignina e contribuindo mais fortemente no processo de branqueamento (MAHECHA *et al*, 2015; LEE *et al*, 2014).

4.3 OBTENÇÃO DAS NANOFIBRAS DE JACITARA

Após o branqueamento da polpa pelo tratamento TQ1-B, foram obtidas as nanofibras TQ1-B5 e TQ1-B10 (FIGURAS 30a e 29b, respectivamente) com concentrações reais equivalentes a 1,3 e 1,7%, respectivamente, determinadas através do Teor de Umidade (TAPPI T264).

FIGURA 31 – NANOFIBRA DE JACITARA. (a) TQ1-B5; (b) TQ1-B10

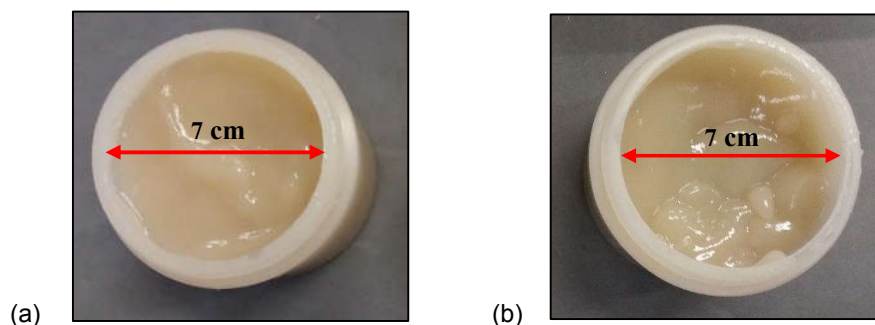


FONTE: O autor (2017).

O cálculo do rendimento da obtenção de TQ1-B5 foi realizado através da razão entre a massa seca existente na suspensão de nanofibras (26 g secos) e massa inicial de fibra bruta (50 g secos) utilizada na reação. Neste método, obteve-se um rendimento de 52%. Da mesma forma se procedeu quanto TQ1-B10, cuja razão entre massa seca presente na suspensão de nanofibras (33,6 g secos) e a massa inicial de fibra bruta (50 g secos) resultou em um rendimento de 67,2%.

Após o branqueamento da polpa pelo tratamento TQ2-B, foram obtidas as nanofibras TQ2-B5 e TQ2-B10 (FIGURAS 31a e 30b, respectivamente) com concentrações reais equivalentes a 1,7 e 1,4%, respectivamente, determinada através do Teor de Umidade (TAPPI T264).

FIGURA 32 - NANOFIBRA DE JACITARA. (a) TQ2-B5; (b) TQ2-B10

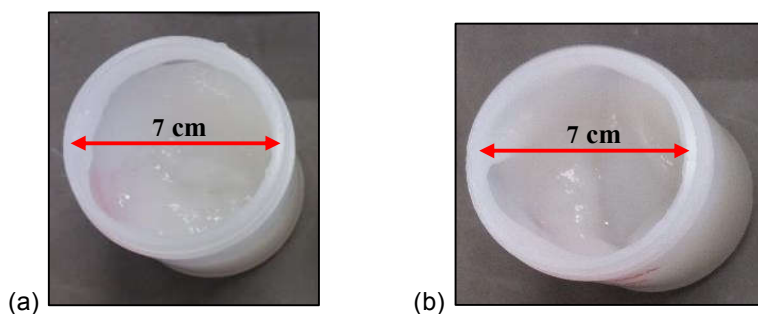


FONTE: O autor (2017).

O cálculo do rendimento da obtenção de TQ2-B5 foi realizado através da razão entre a massa seca existente na suspensão de nanofibras (32 g secos) e massa inicial de fibra bruta (50 g secos) utilizada na reação. Neste método, obteve-se um rendimento de 64%. Da mesma forma se procedeu quanto TQ2-B10, cuja razão entre massa seca presente na suspensão de nanofibras (28 g secos) e a massa inicial de fibra bruta (50 g secos) resultou em um rendimento de 56%.

Após o branqueamento da polpa pelo tratamento TQ3-S, foram obtidas as nanofibras TQ3-S5 e TQ3-S10 (FIGURAS 32a e 31b, respectivamente) com concentrações reais equivalentes a 1,4 e 1,3%, respectivamente, determinada através do Teor de Umidade (TAPPI T264).

FIGURA 33 - NANOFIBRA DE JACITARA. (a) TQ3-S5; (b) TQ3-S10



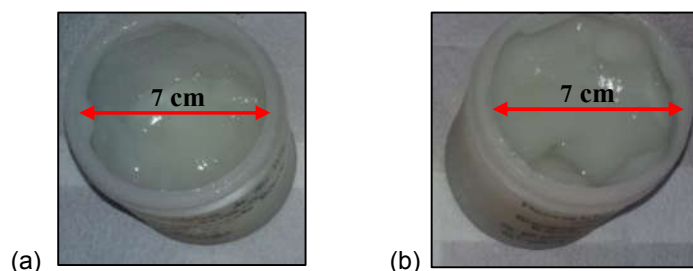
FONTE: O autor (2017).

O cálculo do rendimento da obtenção de TQ3-S5 foi realizado através da razão entre a massa seca existente na suspensão de nanofibras (28 g secos) e massa inicial de fibra bruta (50 g secos) utilizada na reação. Neste método, obteve-se um rendimento de 56%. Da mesma forma se procedeu quanto TQ3-S10, cuja razão entre

massa seca presente na suspensão de nanofibras (26 g secos) e a massa inicial de fibra bruta (50 g secos) resultou em um rendimento de 52%.

Após o branqueamento da polpa pelo tratamento TQ4-S, foram obtidas as nanofibras TQ4-S5 e TQ4-S10 (FIGURAS 33a e 32b, respectivamente) com concentrações reais equivalentes a 1,4 e 1,5%, respectivamente, determinada através do Teor de Umidade (TAPPI T264).

FIGURA 34 - NANOFIBRA DE JACITARA. (a) TQ4-S5; (b) TQ4-S10

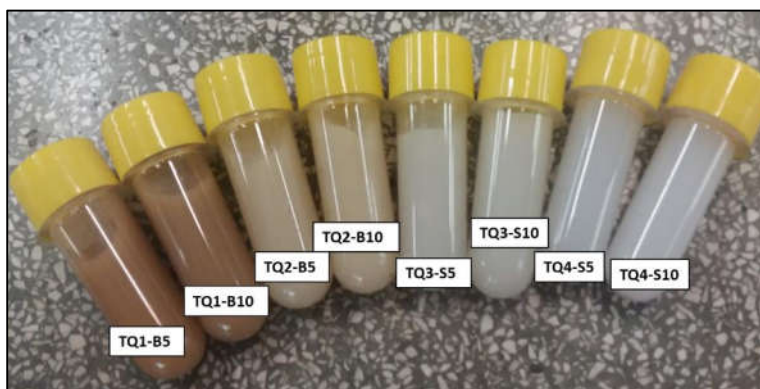


FONTE: O autor (2017).

O cálculo do rendimento da obtenção de TQ4-S5 foi realizado através da razão entre a massa seca existente na suspensão de nanofibras (28 g secos) e massa inicial de fibra bruta (50 g secos) utilizada na reação. Neste método, obteve-se um rendimento de 56%. Da mesma forma se procedeu quanto TQ4-S10, cuja razão entre massa seca presente na suspensão de nanofibras (30 g secos) e a massa inicial de fibra bruta (50 g secos) resultou em um rendimento de 60%.

Na FIGURA 35 estão representadas todas as nanofibras de jacitara obtidas dos branqueamentos, para melhor visualização.

FIGURA 35 – NANOFIBRAS DE JACITARA OBTIDAS DE DIVERSOS BRANQUEAMENTOS



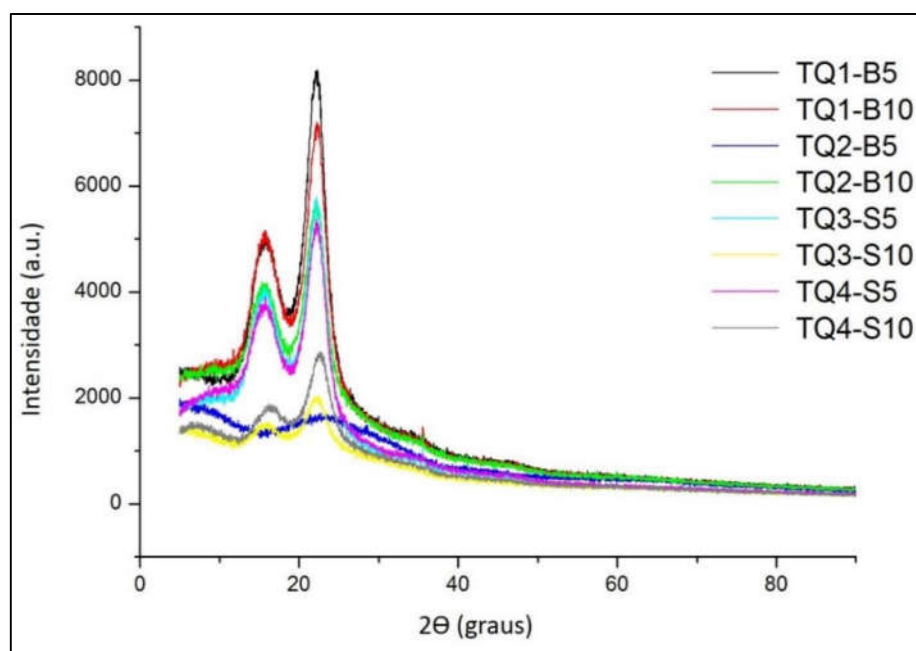
FONTE: O autor (2017).

4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOFIBRAS DE CELULOSE DE JACITARA

4.4.1 Difração de Raios X

Na FIGURA 35 estão representados os difratômetros das nanofibras e na TABELA 11 constam os valores de índice de cristalinidade calculados a partir da EQUAÇÃO 1 para nanofibras de celulose do jacitara. Esta figura também está disposta no ANEXO 1.

FIGURA 36 – DIFRATÔMETRO DAS NANOFIBRAS DE JACITARA



Fonte: O autor (2017).

TABELA 11 - ÍNDICE DE CRISTALINIDADE DAS FIBRAS BRUTAS E NANOFIBRAS DE JACITARA

Amostra	Índice de Cristalinidade (%)
Jacitara Bruta	40,7
TQ1-B5	43,5
TQ1-B10	42,3
TQ2-B5	42,2
TQ2-B10	41,2
TQ3-S5	51,0
TQ3-S10	47,2
TQ4-S5	79,4
TQ4-S10	42,4

Fonte: O autor (2017).

Pode-se observar através da TABELA 11 que a cristalinidade da fibra bruta de jacitara está em torno de 40%. Segundo SATYANARAYANA *et al.* (2018), a *Mauritia vinifera* Mart., popularmente conhecida como buruti, apresenta índice de cristalinidade de 8,5 % e 21 a 27% de lignina. Esta espécie corresponde a um tipo de palmeira, assim como a jacitara, porém esta apresenta menos regiões amorfas. Outros valores de índice de cristalinidade citados pelo autor são as fibras de bagaço de cana (47%), banana (39%), juta (50%) e coco (43%), o que indica que a jacitara apresenta melhor cristalinidade.

O branqueamento da polpa celulósica tem por objetivos branquear a polpa através da remoção de substâncias que absorvem luz, preocupando-se com a mínima danificação química e mecânica das fibras, formação de grupos carbonilas e perda de rendimento, além do mínimo custo e principalmente, a redução dos impactos ambientais. Essas estruturas cromóforas (substâncias que absorvem luz), responsáveis pela coloração, se originam da lignina, de ácidos hexenurônicos, íons metálicos e extrativos (COLODETTE, 2002).

Tratando-se, portanto, de uma polpa marrom não-branqueada, o branqueamento nada mais é do que a continuação do cozimento, ocorrendo por oxidação, sendo que os agentes alvejantes oxidam os grupos cromóforos (DENCE; REEVE, 1996). Quanto maior a alvura da polpa, maior o grau de deslignificação e menor será o número Kappa.

O uso de reagentes alternativos isentos de compostos clorados para realização do branqueamento de polpas está cada vez mais comum. O peróxido de hidrogênio tem sido utilizado para esta finalidade devido, principalmente, aos fatores ambientais, as cobranças de mercado e pressões ambientais na indústria de celulose (SANTOS; MANFREDI, 1999).

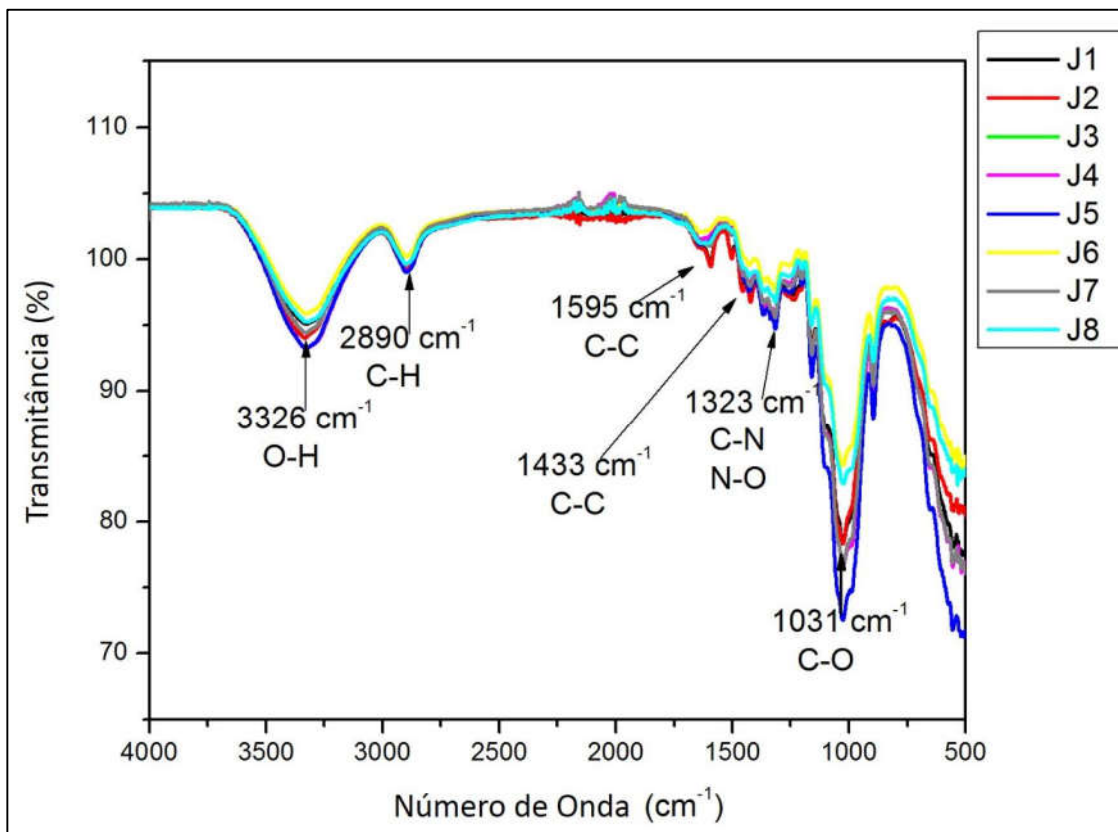
Com ênfase nos aspectos ambientais, reagentes com cloro na composição causam danos ao meio ambiente, sendo que o peróxido de hidrogênio não é agressivo, pois não geram substâncias poluidoras. Nessas condições, muitos estudos revelaram que a utilização de peróxido de hidrogênio apresenta grande reatividade e sua decomposição gera como produto água e oxigênio, o que o torna extremamente versátil (MATTOS *et al.*, 2003). Reagentes que possuem cloro não são completamente seletivo, ou seja, suas reações de oxidação não se limitam à lignina, mas se abrangem a celulose. Por essa razão, o excesso destes reagentes pode causar séria degradação da polpa (NAVARRO, 2004).

A nanofibra TQ4-S5 teve melhores resultados do que as demais nanofibras devido ao baixo número Kappa e maior cristalinidade, sendo o branqueamento à base de clorito de sódio e peróxido de hidrogênio. Desta forma, se fez o uso de menos reagentes com cloro na composição resultado em uma nanofibra de excelente cristalinidade. Isso indica que tratamentos com estes dois reagentes combinados são mais eficazes do que os que utilizam apenas clorito de sódio ou peróxido de hidrogênio porque desta forma, a reação de oxidação da lignina se torna mais seletiva. As nanofibras produzidas com 10 passes pelo moinho de pedras ficam mais degradadas, comprometendo a cristalinidade independente do branqueamento empregado.

4.4.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Para se determinar os diferentes grupos funcionais presentes nas amostras, a análise de FTIR foi realizada. Na FIGURA 36 está apresentado o espectro obtido das nanofibras. Para melhor visualização do gráfico, este também está disposto no ANEXO 2.

FIGURA 37 - ESPECTRO VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (FTIR) OBTIDO PARA AS AMOSTRAS DE NANOFIBRAS



Fonte: O autor (2017).

De acordo com os espectros acima, pode-se observar que todas as amostras apresentam as mesmas bandas de absorção na região do infravermelho.

Nestes espectros, a banda em 3326 cm^{-1} é atribuída à vibração do estiramento O-H e a absorção em 2890 cm^{-1} é característica do estiramento C-H. Já as bandas em 1433 e 1595 cm^{-1} são características da deformação da vibração de C-C. As bandas em 1323 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento das vibrações C-N e N-O. Finalmente a absorção em 1031 é atribuída ao estiramento da vibração C-O.

A banda existente no intervalo de 3645 a 3200 cm^{-1} aproximadamente envolve muitos modos vibracionais e os principais são: 3400 a 3200 cm^{-1} de grupos O-H. A banda que surge entre 3000 e 2842 cm^{-1} refere-se ao estiramento $\nu(\text{C-H})$ de grupos metílicos e metilênicos; 2981 a 2835 cm^{-1} vibração de valência assimétrica do grupo CH_2 e $\text{CH}_2\text{OH}(\text{C}_6)$; aproximadamente a 1035 cm^{-1} deformação (C-O) deformação de álcoois primários e estiramento $\nu(\text{C=O})$ conjugado (OH *et al.* (2005); MESQUITA, 2012; ESPINO-PÉREZ *et al.*, (2013)).

Comparando-se os espectros das Figuras 27 e 35 tem-se que há grande diferença entre as bandas da fibra bruta e das nanofibras obtidas. Com relação às nanofibras, apresentaram similaridade nos espectros independente dos branqueamentos realizados.

CIOLACU *et al.* (2011), atribuiu a alteração na região de 3600-3100 cm^{-1} ocorre um estiramento vibracional OH-. Amostras amorfas apresentam bandas mais nítidas e com menor intensidade, em comparação para as amostras com maior cristalinidade, que podem ser correlacionadas com a cisão do intra e intermoleculares das ligações de hidrogênio. Já no pico de 2900 cm^{-1} , correspondente ao alongamento vibracional do C-H, quanto maior a cristalinidade da amostra, menor é a intensidade da banda. As bandas de adsorção a partir do 1500-899 cm^{-1} região apresentaram redução na intensidade conforme a diminuição da cristalinidade. A banda de absorção no infravermelho em 1430 cm^{-1} , atribuídas a um CH_2 com vibração de flexão simétrica, diminuiu. Esta banda é conhecida como a banda de cristalinidade, indicando que uma diminuição na sua intensidade reflete redução no grau de cristalinidade das amostras. A absorção da banda 900 cm^{-1} é atribuída a C-O-C alongamento da ligação glucosídica β -(1 - 4), concebida como banda amorfa, sendo observado aumento na intensidade de absorção em amostras mais amorfas.

Shi *et al.* (2012), atribui a região 1320 cm^{-1} vibração de flexão da ligação C1-O em celulose I e celulose II. Na região de 1160 cm^{-1} a vibração de C-O-C assimétrica em celulose tipo I e tipo II. Na região de 1059 cm^{-1} e em 1034 cm^{-1} , vibrações de estiramento CO atribuída a celulose e hemicelulose.

4.4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A nanofibra de celulose de jacitara apresenta estrutura nanométrica com alta capacidade de formação de uma nano rede de nanofibrilas entrelaçadas e desordenadas, que ocorre pela grande quantidade de grupos hidroxílicos disponíveis a formar novas ligações, dessa maneira isolar uma única nanofibra torna-se muito difícil. A técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) permitiu a visualização dessa nano estrutura, do diâmetro das nanofibras e sua conformação fibrilar, confirmando a eficiência na obtenção de materiais nanométricos por tratamento mecânico no moinho Super Mascolloider Masuko Sangyo. As micrografias

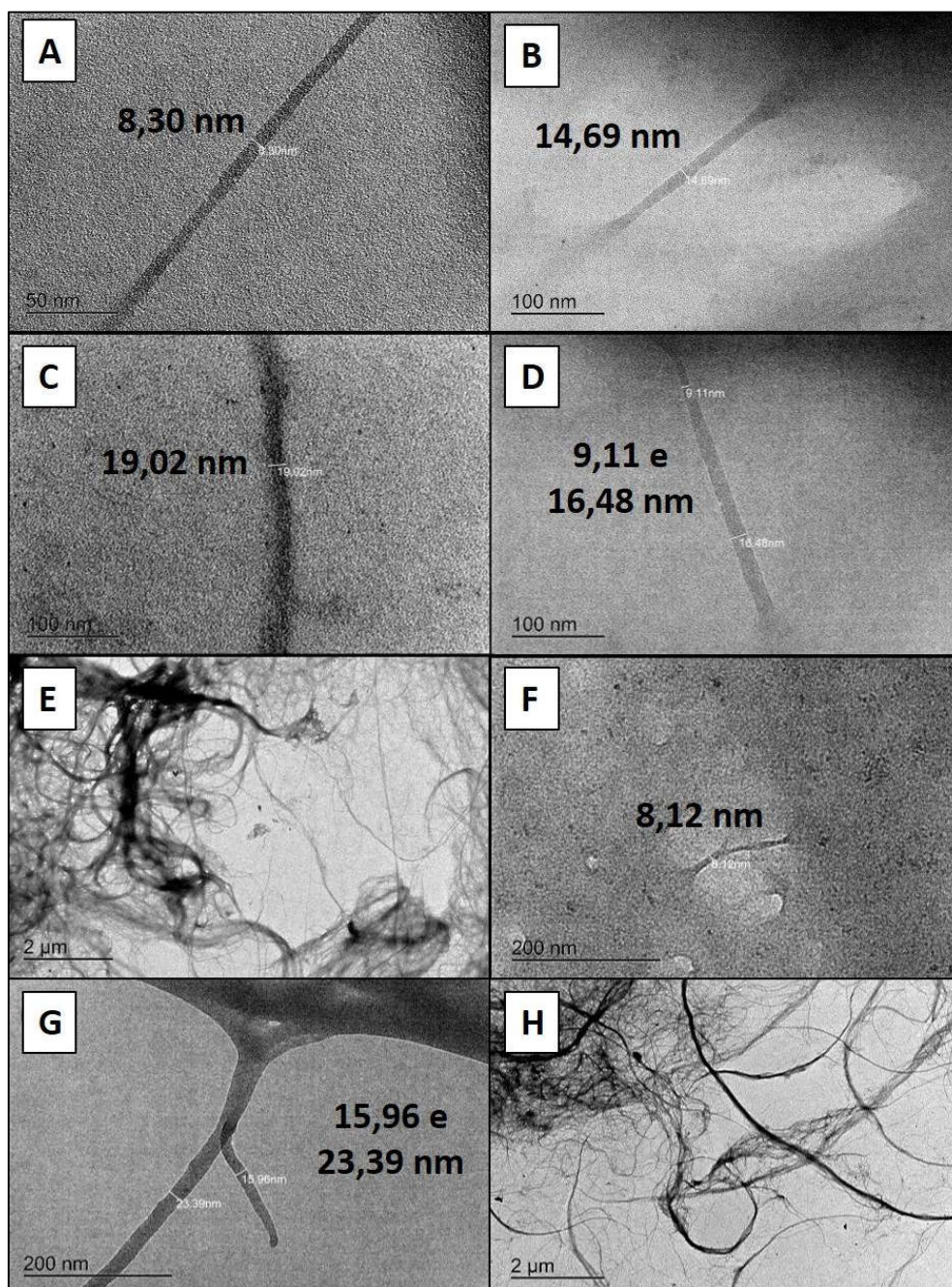
também possibilitaram a confirmação que processo de desfibrilação das fibrilas ocorreu de forma bem-sucedida devido ao tratamento mecânico.

Para Coutts (2005) o tratamento mecânico causa alterações na estrutura da fibra. O autor sugere quatro fenômenos que podem ser observados devido ao processo de desfibrilação, sendo o primeiro a fibrilação interna, de difícil visualização por microscopia, na qual considera como o afrouxamento do feixe de fibras, que gera inchamento e aumento da flexibilidade das fibras. O inchamento da celulose aumenta a sua acessibilidade a reagentes, e conseqüentemente, a sua reatividade.

O segundo efeito é a fibrilação externa na superfície da fibra, que é basicamente o processo de desfibrilação das fibrilas, mas sem a sua completa remoção, fenômeno que pode ser observado por meio de técnicas de microscopia. Quando essas fibrilas se desprendem por completo da fibra temos a geração das nanofibras, como a terceira alteração estrutural. E por fim a ocorrência da redução dimensional da própria fibra pelo desgaste mecânico.

Na FIGURA 38 é possível observar os efeitos do tratamento mecânico que promoveu a fibrilação mecânica da parede celular das fibras. Através de medições, observou-se que foi produzindo nanofibras de celulose de jacitara com diâmetro em fração manométrica.

FIGURA 38 - MICROGRAFIAS DAS NANOCELULOSES. a) TQ1-B5 (100 kx); (b) TQ1-B10 (50 kx); (c) TQ2-B5 (50 kx); (d) TQ2-B10 (50 kx); (e) TQ3-S5 (2,5 kx), (f) TQ3-S10 (50 kx); (g) TQ4-S5 (40 kx); TQ4-S10 (2,5 kx).



Fonte: O autor (2017).

A desfibrilação gerada pela degradação das camadas externas da parede celular, expôs as camadas mais internas, e gerou a redução na dimensão das fibras, aumentando seu potencial de ligação e proporcionando a formação de uma nano rede. Yano & Nakagaito (2004) e Damasio (2015) já haviam observado que a celulose

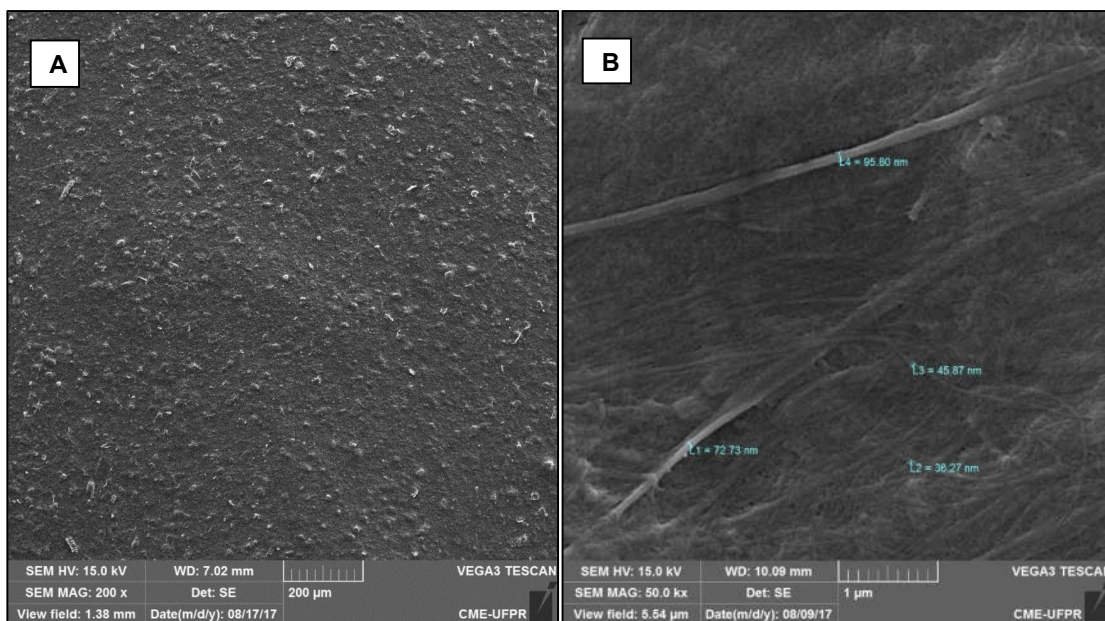
nanofibrilada se apresenta como uma nano rede formada pelo entrelaçamento das nanofibrilas, para os autores a maior exposição dos seus sítios ativos é responsável por esse efeito.

Considerando celulose nanofibrilada como nanoestruturas que apresentam diâmetro menores que 100 nm (WANG *et al.*, 2006) é possível observar que o processo de desfibrilação mecânica a partir de 5 passes pelo moinho promoveu a obtenção de materiais em frações nanométricas.

4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas FIGURAS 39A e 39B estão apresentadas as micrografias das nanofibras de jacitara com escala de 200 e 1 μm , respectivamente.

FIGURA 39 - MICROGRAFIAS DAS NANOFIBRAS DE JACITARA. (A) 200 x (B) 50 kx.



Fonte: O autor (2017).

Na FIGURA 39A pode-se observar a morfologia de uma das nanofibras com dimensões reduzidas devido o processo de desfibrilação mecânica. Na FIGURA 39B é possível observar vários feixes de fibras em escala manométrica (45,87 nm, 72,73 nm e 95,90 nm), que possuem tamanhos e formas diferentes. Vale destacar que todas as amostras de nanofibras ficaram bem semelhantes a FIGURA 39A e 39B, inclusive em semelhança com relação as dimensões dos feixes medidos. A superfície da fibra

é semelhante ao observado em outros materiais lignocelulósicos, isto, apresentando canais longitudinais com irregularidades na superfície (SATYANARAYANA *et al.*, 2018).

4.4.5. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os gráficos de DSC adquiridos para as nanofibras estão representados do ANEXO 3 ao 10. Os resultados de DSC revelam que, para qualquer tratamento e processamento fornecidos às nanoceluloses, os picos endotérmicos localizam-se entre 50°C e 150°C, característicos de celuloses nativas, como já apontado por Ciolacu e co-autores (2010) e estudado por Yang e co-autores (2007). Nessa mesma faixa ocorre o processo de desidratação das nanoceluloses (processo endotérmico). Todas as amostras tiveram os picos máximos de desidratação similares, dentro de um mesmo tratamento, independentemente do número de passes aplicado.

A região entre 250-400°C demarca o processo de rompimento das ligações glicosídicas, com a formação de laevoglucose (CIOLACU *et al.*, 2010). Mais uma vez, verifica-se que o tratamento 2 promoveu uma ligeira alteração no perfil das curvas de DSC. Acima de 300°C, as curvas de DSC de todas as amostras apresentaram uma mesma tendência de surgimento de picos exotérmicos. Tais picos provavelmente estão associados à carbonização do material proveniente de lignina remanescente. Yang *et al.* (2007), ao estudarem a pirólise de componentes celulósicos, atribuíram os picos exotérmicos entre 300 e 350°C à decomposição de lignina e hemicelulose, enquanto que Ball e co-autores (2004) indicaram que o processo de carbonização era extremamente exotérmico.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE NANOFIBRAS

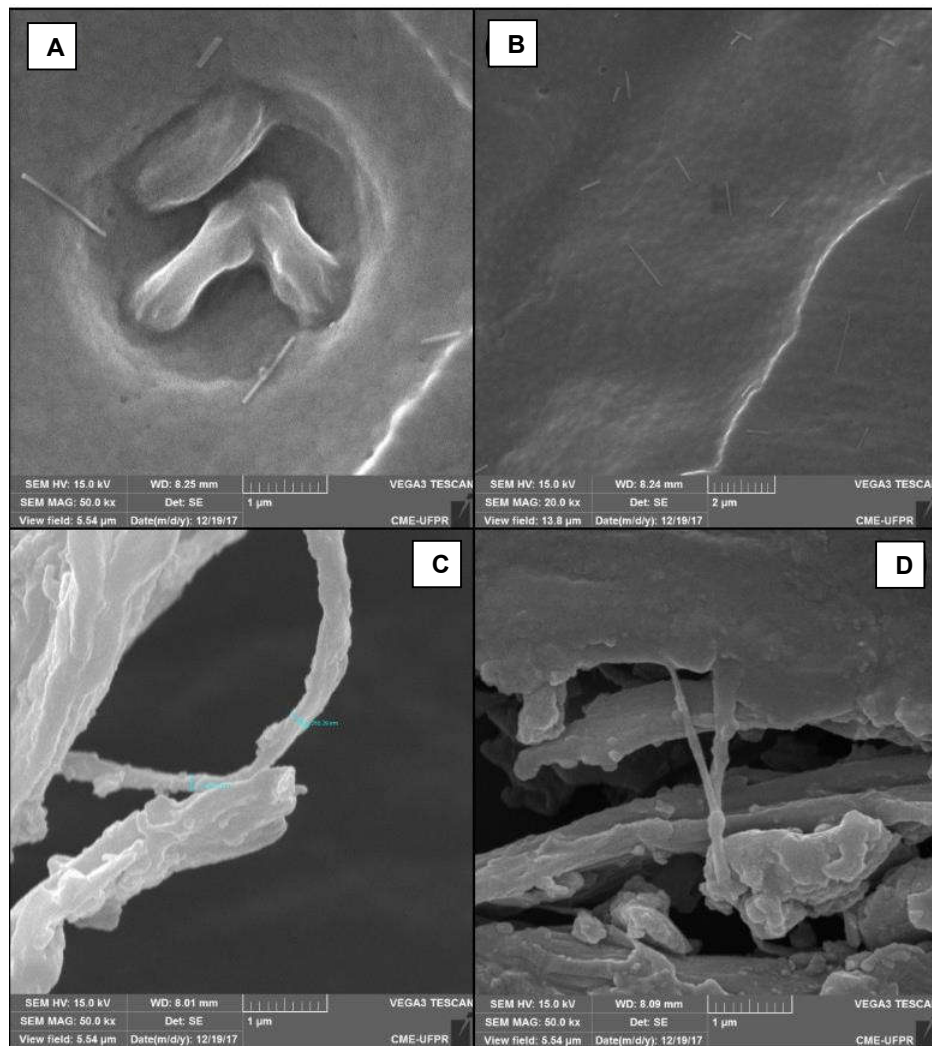
4.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na FIGURA 40 estão as micrografias do filme composto de 1 % de nanofibra TQ4-S5 (boa deslignificação e alta cristalinidade) e PVAc. Os filmes obtidos possuem espessuras médias inferiores a 1mm conforme norma ASTM D882-02 (TABELA X). Na micrografia da FIGURA 40A, observa-se que as fibras não estão completamente

cobertas pela matriz, ao contrário das micrografias das FIGURAS 40B, 40C e 40D. Entretanto, há interação entre a matriz e a carga, sendo que é possível analisar algumas fibras dispersas e outras intercaladas com a matriz. Na FIGURA 40B, são indicadas medições de 186,53 μm e 256,39 μm , o que sugere feixes recobertos com matriz devido às dimensões.

De acordo com a TABELA 12, os filmes com nanofibras de 5 passes apresentaram espessura maior. Quanto maior porcentagem utilizada de nanocelulose nos filmes, menor é a espessura obtida. Os filmes que apresentaram o menor valor de desvio padrão foi de maior espessura ($658 \pm 15 \mu\text{m}$) e o de menor espessura ($473,3 \pm 22,7 \mu\text{m}$).

FIGURA 40 - MICROGRAFIA DE SUPERFÍCIE DOS COMPÓSITOS DE NANOFIBRAS. (A) 50 kx, (B) 20 kv, (C) 50 kx, (D) 50 kx.



Fonte: O autor (2017).

TABELA 12 - ESPESSURA MÉDIA DOS COMPÓSITOS

Teor de nanofibra	Nanofibra			
	TQ1-B5	TQ1-B10	TQ4-S5	TQ4-S10
0,70%	887,7 ± 8,6	797 ± 33	897,7 ± 11,7	729 ± 42
1,00%	814,7 ± 22	658 ± 15	793 ± 22	646,5 ± 46
1,30%	830 ± 45	630 ± 24	872 ± 32	472,3 ± 22,7

FONTE: O autor (2017).

5 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos neste estudo as seguintes conclusões devem ser apresentadas:

- A fibra bruta de jacitara possui baixo teor de lignina (16,45%), sendo imprescindível o processo de polpação para transformar a jacitara bruta em conformação de polpa, e posterior branqueamento para maior deslignificação do material, facilitando assim a desfibrilação mecânica para obtenção das nanofibras;
- Pela análise do número Kappa e na busca pela redução de impactos ambientais, os melhores processos de deslignificação foram TQ4-S5 e TQ4-S10, que também corresponderam aos menores números Kappa. Estes tratamentos químicos envolveram o uso clorito de sódio e peróxido de hidrogênio;
- A caracterização FTIR das amostras de nanofibras mostrou-se eficaz para a identificação de regiões amorfas e cristalinas, complementando os resultados das análises de DRX. Através da análise de FTIR foi possível verificar que há presença de celulose, hemicelulose e lignina mesmo após os branqueamentos;
- De acordo com a caracterização de MET, foi possível observar a obtenção de nanofibras (frações nanométricas). A jacitara possui um potencial de reforço para compósitos;
- De acordo com a caracterização de TGA/DTG, a jacitara possui um potencial para processamentos em altas temperaturas, como por exemplo extrusão e injeção;
- Através das análises de DSC, verificou-se que a decomposição da nanocelulose ocorre a partir de 300°C, sugerindo que o material é resistente termicamente assim como a fibra bruta;
- As cristalinidades das nanofibras em relação à fibra bruta apresentou-se maior, sendo que a TQ3-S5 foi a de maior cristalinidade;
- Através das análises de Microscopia Eletrônica de Varredura foi possível encontrar frações nanométricas (feixes) para todas as nanofibras;

- Os compósitos de nanofibras de jacitara puderam ser obtidos de modo eficaz utilizando-se o método de *casting*. A presença de nanofibras na matriz pode ser verificada pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura;
- Acredita-se que a espessura dos filmes foi influenciada pelo tipo de tratamento e número de passes. O estudo reológico que está sendo realizado, provavelmente apontará características especiais em função da seleção de determinados tratamentos.

5.1. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar análise termogravimétrica (TGA) das nanofibras de jacitara;
- Realizar ensaios de tração dos compósitos para avaliar o potencial de reforço das amostras de nanofibras produzidas em diversas aplicações, sendo um exemplo a indústria de celulose e papel, adesivos, compósitos;
- Estudar o comportamento reológico (deformação e escoamento) das formulações de compósitos de matriz à base de PVAc contendo nanofibras de jacitara na obtenção de compósitos;
- Realizar análises de propriedades ópticas, ângulo de contato, cor, medida de opacidade e propriedades mecânicas dos filmes de jacitara com matriz à base de PVAc;
- Avaliar em testes de citotoxicidade a possibilidade do uso das amostras de nanofibras em embalagens plásticas para diferentes finalidades; no controle de fármacos por ser um material com transparência e ser eletricamente condutor, podendo ser utilizadas como superfície para dispositivos eletrônicos flexíveis; “peles artificiais”.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABE, K.; YANO, H. **Comparison of the characteristics of cellulose microfibril aggregates isolated from fiber and parenchyma cells of Moso bamboo (*Phyllostachys pubescens*)**. Cellulose. v.17, p. 271-277, 2010.
- ABRAHAM, E., DEEPA, B., PROTHEN, L. A., 2013. **Environmental friendly method for the extraction of coir fibre and isolation of nanofibre**, Carbohydrate Polymers, v. 92, pp. 1477-1483.
- ALA-KAILA, K.; REILAMA, I. **Step-wise delignification response in an industrial two stage oxygen-alkali delignification process**. Pulp and Paper Canada, v. 102, n. 6, p.53-55, 2001.
- AMAZONAS (Estado). **Cadeia produtiva das fibras vegetais extrativistas no estado do Amazonas**. Manaus: SDS, 2005. 32 p. (Série Técnica Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável).
- ANDRADE, A. S. **Utilização de micropartículas de lignina kraft combinadas com amido anfótero visando o aumento das propriedades do papel embalagem**. 196f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
- ANDRADE-MAHECHA, M. M. **Microcompósitos, Nanocompósitos e Coberturas de materiais biodegradáveis obtidos a partir do Biri (*Canna indica* L.)**. 2012. Doutorado. (Doutora em Engenharia de Alimentos). Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, SP.
- ANNUNCIADO, R.T. **Estudo Da *Chorisia speciosa* e outras fibras vegetais como sorventes para o setor do petróleo**. Dissertação de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais. Curitiba - PR, 2005, p. 40-45.
- ARAÚJO, C. R. **Cinética de Decomposição Térmica de Compósitos Poliméricos com Fibras de Curauá**. Tese de Doutorado, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil. 2003.
- BALL R., MCINTOSH A.C., BRINDLEY J. **Feedback processes in cellulose thermal decomposition: implications for fire-retarding strategies and treatments**. Combust Theor Model 2004.
- BELTRAMI, L.V.R. SCIENZA, L.C., ZATTERA, A.J. Efeito do tratamento alcalino de fibras de curauá sobre as propriedades de compósitos de matriz biodegradável. Revista Polímeros, vol. 24, n. 3, p. 388-394, 2014.
- BOWYER, Jim L.; SHMULSKY, Rubin; HAYGREEN, John G. **Forest products and wood science**. USA: Iowa State Press, 2003. 554p.
- CALLISTER JR, William D. **Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada**. 2ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. CARTER, C. Barry;

NORTON, M. Grant

CARPINÉ, D.; DAGOSTIN, J. L. A.; BERTAN, L. C.; MAFRA, M. R. **Development and Characterization of Soy Protein Isolate Emulsion-Based Edible Films with Added Coconut Oil for Olive Oil Packaging: Barrier, Mechanical, and Thermal Properties.** Food and Bioprocess Technology, 2015. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11947-015-1538-4>>.

CARVALHO, D.M.; SILVA, M.R.; COLODETTE, J.L. **Estudo da branqueabilidade da polpa kraft de eucalipto.** Ciência Florestal, Santa Maria, v.25, n.1, p.185-197, jan.-mar., 2015.

CHEN, S.; LUCIA, L.A. **Fundamental insight into the mechanism of oxygen delignification of kraft pulp: The influence of a novel carbohydrate protective system.** Cellulose Chemistry and Technology, v.36, n.3-4, p. 339- 351, 2002.

CIOLACU, D.; CIOLACU, F.; POPA, V.I. **Amorphous cellulose – structure and characterization.** Cellulose Chemical Technology, Bucarest, v.45, n.1-2, p.13-21, 2010.

COLODETTE, J.L. **Utilização do peróxido de hidrogênio no branqueamento de polpa Kraft de eucalipto.** Viçosa, 1981. 78f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa.

COLODETTE, J.L. **Tecnologia de Fabricação de Celulose e seus Impactos Ambientais.** Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Engenharia Florestal, Laboratório de Celulose e Papel, 2002. **Apostila.**

D'ALMEIDA, M. La. **Celulose e Papel.** v.1, 2.ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo, 1988.

DENCE, C. W.; REEVE, D. W. **Pulp Bleaching: principles and practice.** Atlanta, Georgia, E.U.A., 1996.

D'ALMEIDA, Maria Luiza Otero. Celulose e Papel. Tecnologia de fabricação do papel. São Paulo: IPT, 1988. Vol II.

DUFRESNE, A. **Polysaccharide nano crystal reinforced nanocomposites.** Canadian Journal of Chemistry. v. 86, p. 484–494, 2008.

ERICSSON, B.; LINDGREN, B.O.; THEANDER, O. **Factors influencing the carbohydrate degradation under oxygen-alkali bleaching.** Svensk papperstidning, v22, n. 11, 1971.

ESPINO-PÉREZ, E. et al. **Influence of chemical surface modification of cellulose nanowhiskers on thermal, mechanical, and barrier properties of poly(lactide) based bionanocomposites.** European Polymer Journal, v. 49, n. 10, p. 3144–3154, doi:10.1016/j.eurpolymj.2013.07.017, 2013.

FENGEL, D.; WENEGER, G. *Wood—Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. 2nd Edition, Walter de Gruyter, Berlin. 1989.

FONSECA, A.; CASTRO, J.P.; SARTORI, C.J.; ARRUDA, T.P.M.; TONOLI, G.H.D. **Densidade das Fibras da Palmeira Amazônica Jacitara (*Desmoncus polyacanthos* Mart.)**. Anais do Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia da Madeira 2013.

FRONE, A.N.; PANAITESCU, D.M.; DONESCU, D. **Some aspects concerning the isolation of cellulose micro- and nano-fibers**. UPB Scientific Bulletin. v. 73, p. 133-152, 2011.

GARDNER, K.H.; BLACKWELL, J. **The structure of native cellulose**. *Biopolymers*, 13, 1975–2001. 1974.

GÜMÜSKAYA, E.; USTA, M. **Dependence of chemical and crystalline structure of alkali sulfite pulp on cooking temperature and time**. *Carbohydrate Polymers*, v.65, p.461–468, 2006.

HENG, P. W.; KOO, S. O. M. Y. **The Influence of Microcrystalline Cellulose Grade on Shape and Shape Distributions of Pellets Produced by Extrusion-Spheronization**. *Chem. Pharm. Bull.* v.49, n.11, p.1383-1387, 2001.

ISNARD, S.; SPECK, T.; ROWE, N. P. **Biomechanics and Development of the Climbing Habit in Two Species of the South American Palm Genus *Desmoncus* (Arecaceae)**. *American Journal of Botany*, Columbus, v. 92, n. 9, p. 1444–56, 2005.

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

JOHN, M.J., THOMAS, S. **Biofibres and biocomposites**. *Carbohydrate Polymers*, 71 (2008), pp. 343-364

JONOOBI, M.; MATHEW, A.P.; OKSMAN, K. **Producing low-cost cellulose nanofiber from sludge as new source of raw materials**. *Industrial Crops and Products*. v. 40, p. 232– 238, 2012.

JOUTSIMO, O.; VUORENVIRTA, K.; FUHRMANN, A. **Leaching phenomena in pulp – with and without oxygen delignification**. In: TAPPI International Pulp Bleaching Conference, 2002, Portland. Proceedings... Portland: 2002.

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

KLOCK, U; MUÑIZ, G.I.B. **Química da Madeira**. 2^a ed., Curitiba, FUPEF, 1998. 91f.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. **Química da Madeira**. 3ª ed., Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal, Curitiba, 2005.

KLOCK, U.; ANDRADE, A.S. **Química da Madeira**. 4ª ed. revisada, Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal, Curitiba, 2013.

KOLAKOVIC, R.; PELTONEN, L.; LAAKSONEN, T.; PUTKISTO, K.; LAUKKANEN, A.; HIRVONEN, J. **Spray-Dried Cellulose Nanofibers as Novel Tablet Excipient**. American Association of Pharmaceutical Scientists, v. 12, n. 4, p.1366- 1373, 2011.

HINTERSTOISSER, B.; SALMEN, L. **Two-dimensional Stepp-scan FTIR: A tool to unravel the OH-valency-range of the spectrum of cellulose I**. Cellulose, v. 6, p. 251– 263, 1999.

HOUCK, M. M. **Identification of textile fibers**. ISBN 978-1-84569-266-7. Woodhead Publishing in Textiles: Number 84. Cambridge, England. 2009. 375p.

LENGOWSKI, E.C. **Formação e Caracterização de Filmes com Nanocelulose**. Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, da Universidade Federal do Paraná, para obtenção do título de Doutor em Engenharia Florestal. Curitiba, 2016. 232p.

LORENZI, H. **Palmeiras no Brasil: exóticas e nativas**. Nova Odessa: Plantarum, 1996. 303 p.

MESQUITA, J. P. **Nanocristais de Celulose para Preparação de Bionanocompósitos com Quitosana e Carbonos Nanoestruturados para Aplicações Tecnológicas e Ambientais**. Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) - [S.l.]. 2012.

MESQUITA, A.C. **Estudo da Polimerização do Acetato de Vinila Utilizando a Radiação Ionizante**. Dissertação. Mestre em ciências na área de tecnologia nuclear. Autarquia associada à universidade de são Paulo

MIMMS, A. **Kraft pulping, a compilation of notes**. .ed.2. Atlanta: TAPPI PRESS,1993.

MIRANDA, I. P. A. **Frutos de palmeiras da Amazônia**. Manaus: Ministério de Ciência e Tecnologia, Instituto Nacional de pesquisa da Amazônia, 2001. 120 p.

MIRANDA, I. P. A.; RABELO, A. **Guia de identificação das palmeiras de Porto Trombetas/PA**. Manaus: Universidade Federal do Amazonas, Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, 2008. 365 p.

MORAES, P. R. F. D. S. **Estudo comparativo da membrana e do hidogel de celulose bacteriana com colágeno em dorso de ratos**. 2013. 114 (Dissertação de Mestrado) Mestre em Ciências. Interunidades Bioengenharia, Universidade de São Paulo, São Carlos.

MORAIS, S.A.; NASCIMENTO, E.A.; MELO, D.C. **Análise da Madeira de Pinus Oocarpa Parte I: Estudo dos Constituintes**. Macromoleculares e Extrativos Voláteis. Ver. *Árvore*, 29, 3, 461-470. 2005.

MORÁN, J.I.; ALVAREZ, V.A.; CYRAS, V.P.; VÁZQUEZ, A. **Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers**. *Cellulose*, v. 15, p. 149–159, 2008.

MORGADO, D. L. **Biocompósitos a partir de celulose de linter: Filmes de acetatos de celulose/celulose e quitosana/celulose**. Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências. São Carlos, 2009. 290p.

MU, L.; SPRANDO, R.L. **Application of Nanotechnology in Cosmetics**. *Pharmaceutical Research*, v.27, p.1746–1749, 2010.

NAKAGAITO, A. N.; FUJIMURA, A.; SAKAI, T.; HAMA, Y.; YANO, H. **Production of microfibrillated cellulose (MFC)-reinforced polylactic acid (PLA) nanocomposites from sheets obtained by a papermaking-like process**. *Composites Science and Technology*. v. 69. p. 1293–1297, 2009.

NAVARRO, R. M. S. **Estudos dos diferentes tipos de processos de branqueamento de celulose objetivando a comparação entre seus métodos e a geração do potencial de poluentes em seus respectivos efluentes**. Campinas, 2004. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas.

NECHYPORCHUK, Oleksandr; BELGACEM, Mohamed Naceur; BRAS, Julien. **Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances**. *Industrial Crops and Products*, vol. 93, pp. 2-25; 2016.

NOGI, M.; IWAMOTO, S.; NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. **Optically transparent nanofiber paper**. *Advanced Materials*. n.21, p.1595–1598, 2009.

OH, S.Y.; YOO, D.I.; SHINB, Y.; SEOC, G. **FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide**. *Carbohydrate Research*, v. 340, p. 417–428, 2005.

OH, S. Y. et al. **Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy**. *Carbohydrate research*, v. 340, n. 15, p. 2376–91, doi:10.1016/j.carres.2005.08.007, 2005.

OKAHISA, Y.; ABE, K.; NOGI, M.; NAKAGAITO, A.N.; NAKATANI, T.; YANO, H. **Effects of delignification in the production of plant-based cellulose nanofibers for optically transparent nanocomposites**. *Composites Science and Technology*, v. 71, p. 1342–1347, 2011.

PEBLY, H. E. **Glossary of Terms**. In: REINHART, T. (Organizator). *Engineered Materials Handbooks*. Ohio. ASM International, 1998. v.4, p. 10-20.

PEREIRA, P. H. F.; VOORWALD, H. C. J.; CIOFFI, M. O. H.; PEREIRA, M. L. C. P. S.: **Preparation and characterization of a cellulose/NbOPO₄.nH₂O hybrid from bleached sugarcane bagasse**. *Polímeros*; 22:88-95, 2012.

PHILIPP, P.; ALMEIDA, M.L.O. d'. **Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2.ed. São Paulo: IPT, 1988. 964p.

POTULSKI, D.C. **Influência da Nanocelulose nas Propriedades Físicas e Mecânicas do Papel Primário e Reciclado de Pinus e Eucalyptos**. Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, da Universidade Federal do Paraná, para obtenção do título de Doutor em Engenharia Florestal. Curitiba, 2016. 100p.

QUA, E.H.; HORNSBY, P.R. **Preparation and characterization of nanocellulose reinforcedpolyamide-6**. *Plastics, Rubber and Composites*, v.40, nº 6/7, p.300-306, 2011.

RAVEN, P.H.; EVERT, R.F. & EICHCHORN, S.E. 2001. **Biologia Vegetal**. 6ed. ed. Guanabara Koogan. Rio de Janeiro.

REIS, R.C.C. **Palmeiras (Arecaceae) das Restingas do Estado do Rio de Janeiro, Brasil**. *Acta Bot. Bras.* vol.20 no.3 São Paulo, 2006.

ROJAS, J. LOPEZ, A. GUISAO, S. ORTIZ, C. **Evaluation of several microcrystalline celluloses obtained from agricultural by-products**. *Journal of Advanced Pharmaceutical Technology & Research*, v. 2, n. 3, p. 144-150, 2011.

ROWELL, R. M. **Property enhanced natural fiber composite materials based on chemical modification**. In: PRASAD, P. N. et al. (Ed.). *Science and technology of polymers and advanced materials: emerging technologies and business opportunities*. New York: Plenum, 1998. p. 717-732.

SALAZAR, V.L.P. **Estudo da Biodegradação das Fibras de Coco e de Sisal Visando às Aplicações na Indústria Automotiva**. Tese de Doutorado em Agronomia (Energia na Agricultura). Botucatu – SP, 2005, p.18,106.

SANTOS, A. V.; FIGUEIRA, J. M. D. **Fibras vegetais para artesanato: técnicas de produção de fibras de arumã, cipó ambé e tucumã**. Manaus: FVA, AANA, [2000?]. 71 p.

SANTOS, C. A.; MANFREDI, V. **Avaliação de sequencias de branqueamento ECF e TCF com ozônio e peróxido de hidrogênio na Bahia Sul Celulose**. In:

CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 32., 1999, São Paulo. Disponível em: <http://www.celuloseonline.com.br/dr_celulose_files/dc157.pdf>. Acesso em: 12 de dezembro de 2017.

SARKAR, B. K. DIPA RAY. **Characterization of Alkali-Treated Jute Fibers for Physical and Mechanical Properties**. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 80, 1013–1020. John Wiley& Sons, Inc., 2001.

SATYANARAYANA, K. G., FLORES-SAHAGUN, T.H.S., BOWMAN, P (2018). **Lignocellulosic Materials of Brazil—Their Characterization and Applications in Polymer Composites and Art Works**. In: Kalia S. (eds) Lignocellulosic Composite Materials. Springer Series on Polymer and Composite Materials. Springer, Cham

SATYANARAYANA, K. G. (2007). **Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers**. Keynote Lecture delivered at the International conference on Advanced Materials and Composites (ICAMC-2007), 24–27 October 2007, Thiruvananthapuram, Organized by National Institute for Interdisciplinary Science & Technology (NIIST), Thiruvananthapuram, Kerala-India, pp. 12–24 (in CD).

SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN, A. E.; CONRAD, C. M. **An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer**. Textile Research Journal, Claksville, v.29, n.10, p.786-794, 1959.

SHI, J.; XING, D.; LI, J.. **FTIR Studies of the Changes in Wood Chemistry from Wood Forming Tissue under Inclined Treatment**. Energy Procedia, v.16, p 758-762, 2012.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. **Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos**. Química Nova, v.32, n.33, p.661- 671, 2009.

SJÖSTRÖM. E. **Wood Chemistry fundamentals and applications**. New York: Academic Press, 1981.

SMOOK, G.A. **Handbook for pulp and paper technologists**. Atlanta: TAPPI, 1989.

SPENCE, K.; VENDITTI, R.; HABIBI, Y.; ROJAS, O.; PAWLAK, J. **The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: mechanical processing and physical properties**. Bioresource Technology, v. 101, p. 5961–5968, 2010b.

SPENCE, K. L. **Processing and Properties of Microfibrillated Cellulose**. 269p. Dissertação (PhD Forest Biomaterials) - North Carolina State University, 2011.

SPIER, F. **Efeitos dos tratamentos alcalino, ácido e oxidativo nas propriedades de amido de milho**. 2010. 72 (Dissertação de mestrado) Mestre em Ciência e Tecnologia Agroindustrial. Ciência e Tecnologia Agroindustrial, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

STUART, B. H. **Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications**. 1.ed. Chichester, John Wiley & Sons, p.224, 2004.

SYVERUD, K.; CARRASCO, G.C.; TOLEDO, J.; 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 p. 1033–1038, 2011.

TAPPI, **Technical Association of the Pulp and Paper Industry**, 2008.

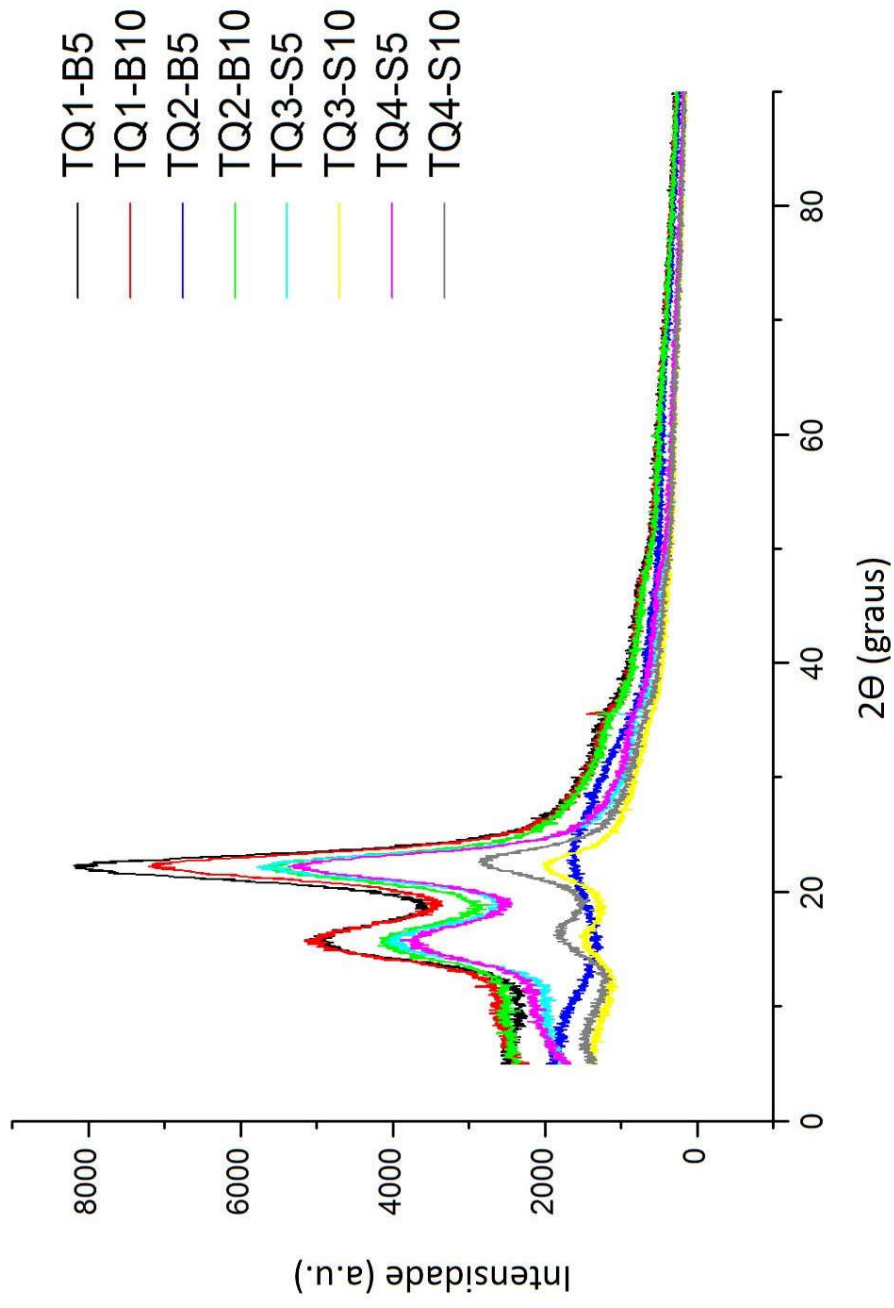
- TAPPI T 264, **Preparation of Wood for Chemical Analysis**, Tappi Standarts, 2007.
- TAPPI T 211 om-93, **Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525 degrees Celsius**, Tappi Standards, 1993.
- TAPPI T 4-os-54, **One Percent Caustic Soda Solubility of Wood**, Tappi Standart, 2002.
- TAPPI T 212, **One percent sodium hydroxide solubility of wood and pulp**, Tappi Standarts, 2002.
- TAPPI T 222-om-88, **Acid-insoluble lignin in wood and pulp (Reaffirmation of T 222 om-02)**, Tappi Standarts, 2006.
- TAPPI T 236-om-99, **Kappa number of pulp**, Tappi Standarts, 1999.
- TAPPI **T402-om-94: Standard conditioning and testing atmospheres for paper, board, pulp handsheets, and related products**. Tappi Standarts, 1994.
- TONOLI, G.H.D.; TEIXEIRA, E.M.; CORRÊA, A.C.; MARCONCINI, J.M.; CAIXETAA, L.A.; PEREIRA-DA-SILVA, M.A.; MATTOSO, L.H.C. **Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraft pulp: Preparation and properties**. Carbohydrate Polymers, v. 89, p. 80– 88, 2012.
- UETANI, K.; YANO, H. **Nanofibrillation of Wood Pulp Using a High-Speed Blender**. Biomacromolecules, v. 12, p. 348–353, 2011.
- VARTIAINEN, J.; PÖHLER, T.; SIROLA, K.; PYLKKÄNEN, L.; ALENIUS, H.; HOKKINEN, J.; TAPPER, U.; LAHTINEN, P.; KAPANEN, A.; PUTKISTO, K.; HIEKKATAIPALE, P.; ERONEN, P.; RUOKOLAINEN, J.; LAUKKANEN, A. **Health and environmental safety aspects of friction grinding and spray drying of microfibrillated cellulose**. Cellulose, v. 18, p. 775–786, 2011. Científicos, 1994. p. 437-525.
- VENSON, I. **Estudos de Deslignificação de Polpa Kraft de *Pinus* spp. Com Oxigênio e Peróxido**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná, 2008.
- WARD, K. **Occurrence of cellulose**. **High Polymers: Cellulose and Cellulose Derivatives**. 1st edition, 5, 7-25. InterScience Publishers, Inc. 1946.
- WISE, L.E.; MURPHY, M.; ADDIECO, A.A. **Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and on studies on the hemicelluloses**. Paper Trade Jornal, v.122, p. 35-43, 1946.
- WANG, H.; LI, D.; ZHANG, R. **Preparation of Ultralong Cellulose Nanofibers and Optically Transparent Nanopapers Derived from Waste Corrugated Paper Pulp**. Bioresources, v.8, n.1, p.1374-1384, 2013.
- WARD, K. **Occurrence of cellulose**. **High Polymers: Cellulose and Cellulose Derivatives**, 1st edition, 5, 7-25. InterScience Publishers, Inc, 1943.

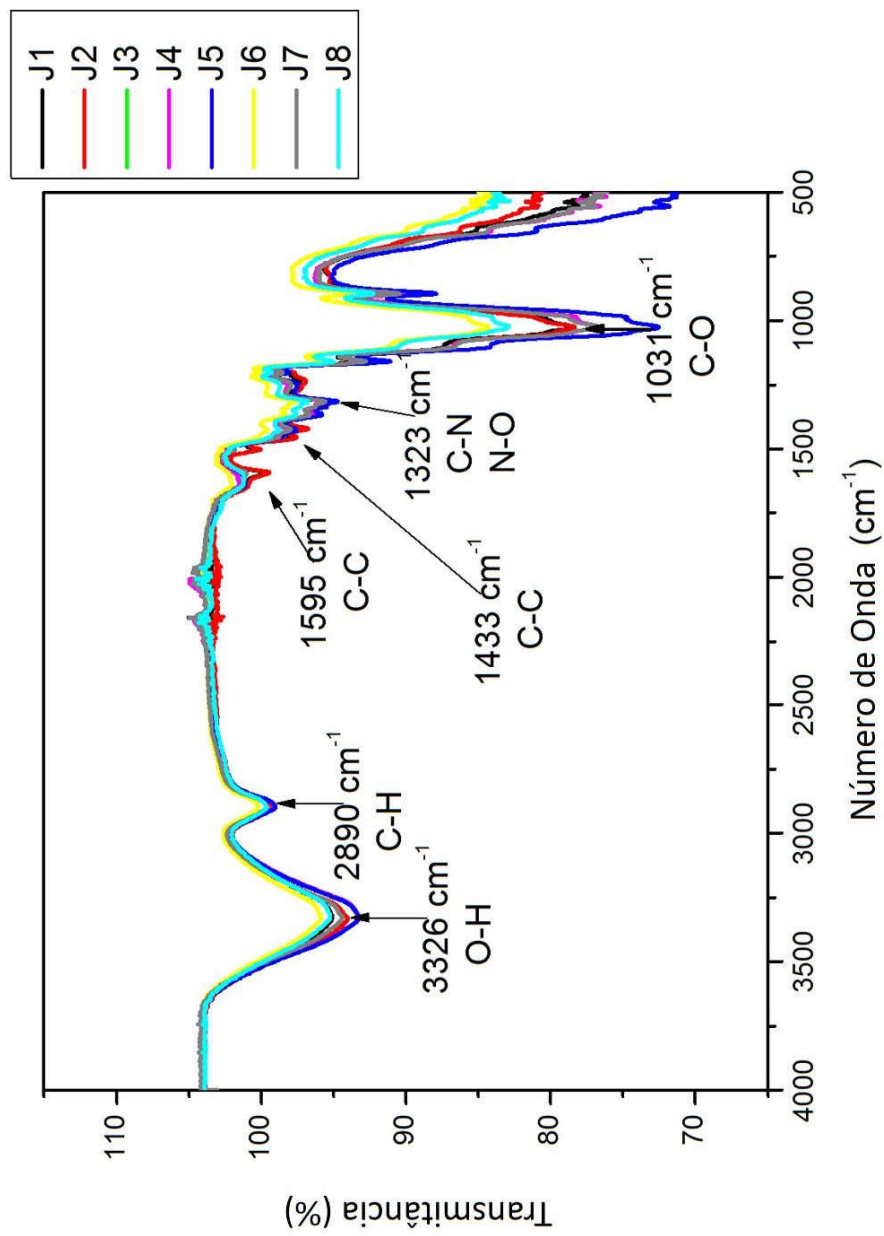
YANG, H. YAN, R., CHENG, H., LEE, D.H., ZHENG, C. **Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis**. Elsevier, Fuel 86 (2007) 1781–1788.

YANO, H.; SUGIYAMA, J.; NAKAGAITO, A. N.; NOGI, M.; MATSUURA, T.; HIKITA, M.; HANDA, K. **Optically Transparent Composites Reinforced with Networks of Bacterial Nanofibers**. Advanced Materials, v. 17, n. 2, p. 153-155, 2005.

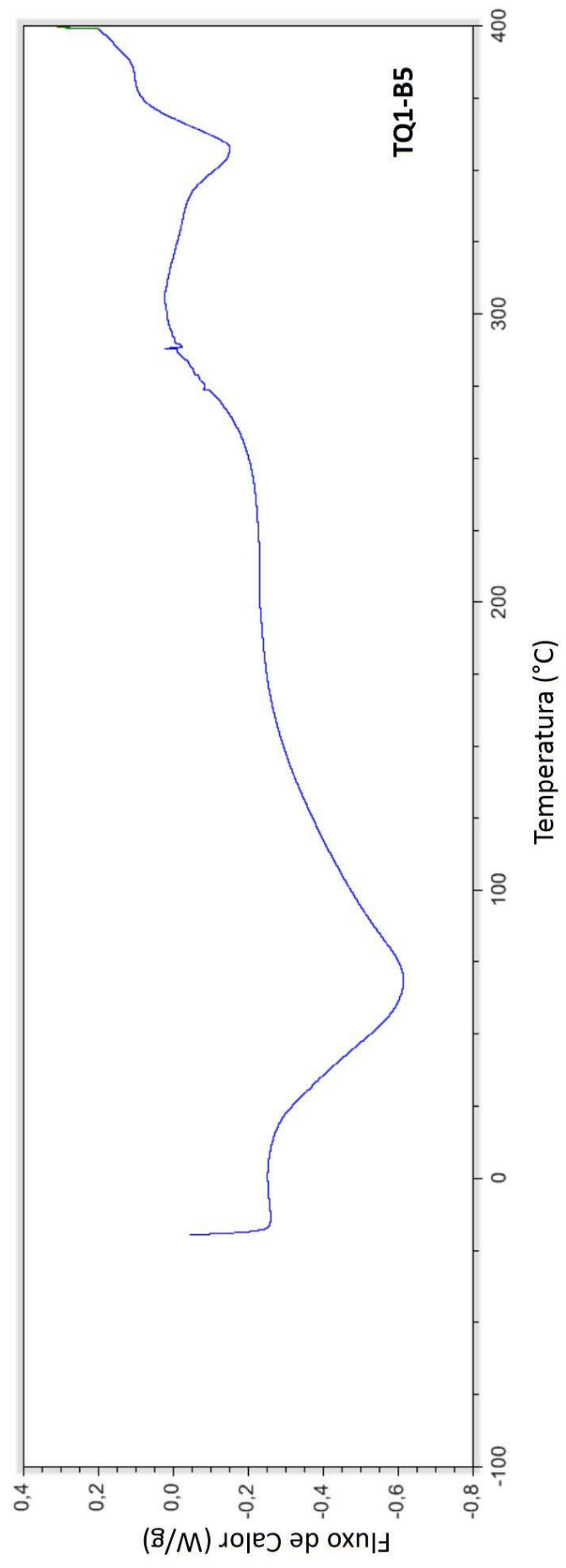
ZOU, H.; LIUKKONEN, A.; COLE, B.; GENCO, J.; MILLER, W. **Influence of kraft pulping on the kinetics of oxygen delignification**. Tappi Journal, v. 83, n. 2, p. 65-71, 2000.

ANEXO 1 – DIFRATRÔMETRO DAS NANOFIBRAS DE JACITARA

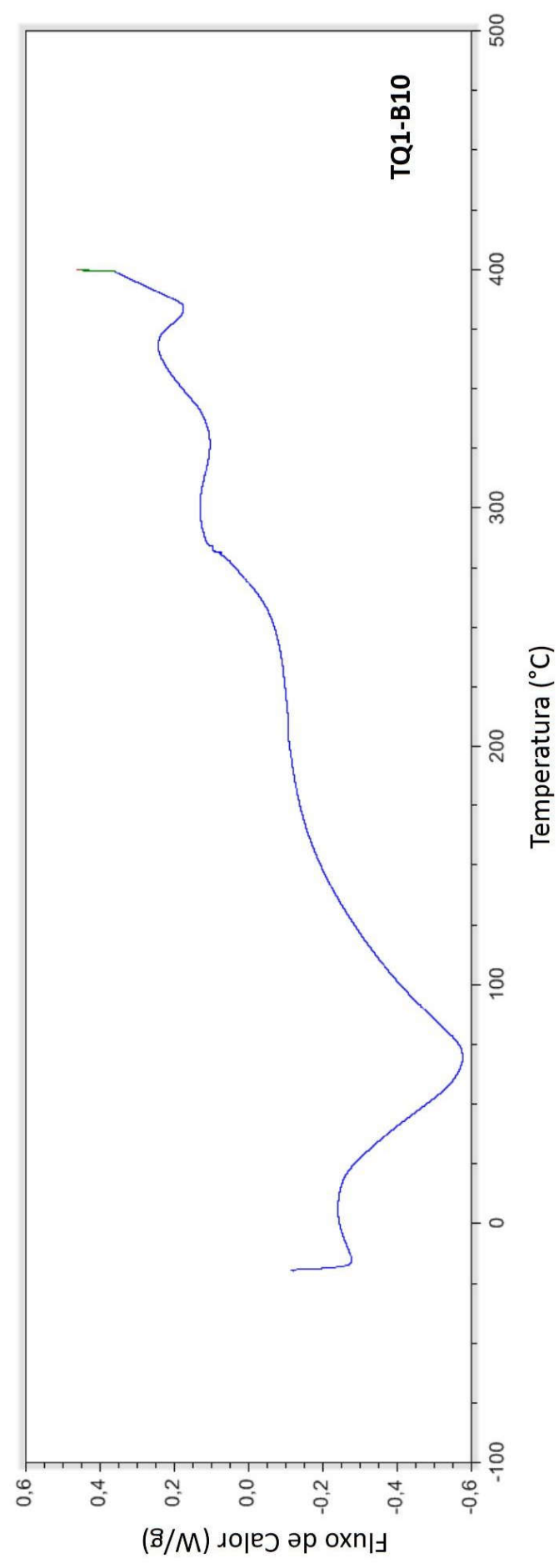


ANEXO 2 – ESPECTRO VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (FTIR) OBTIDO PARA AS AMOSTRAS DE NANOFIBRAS

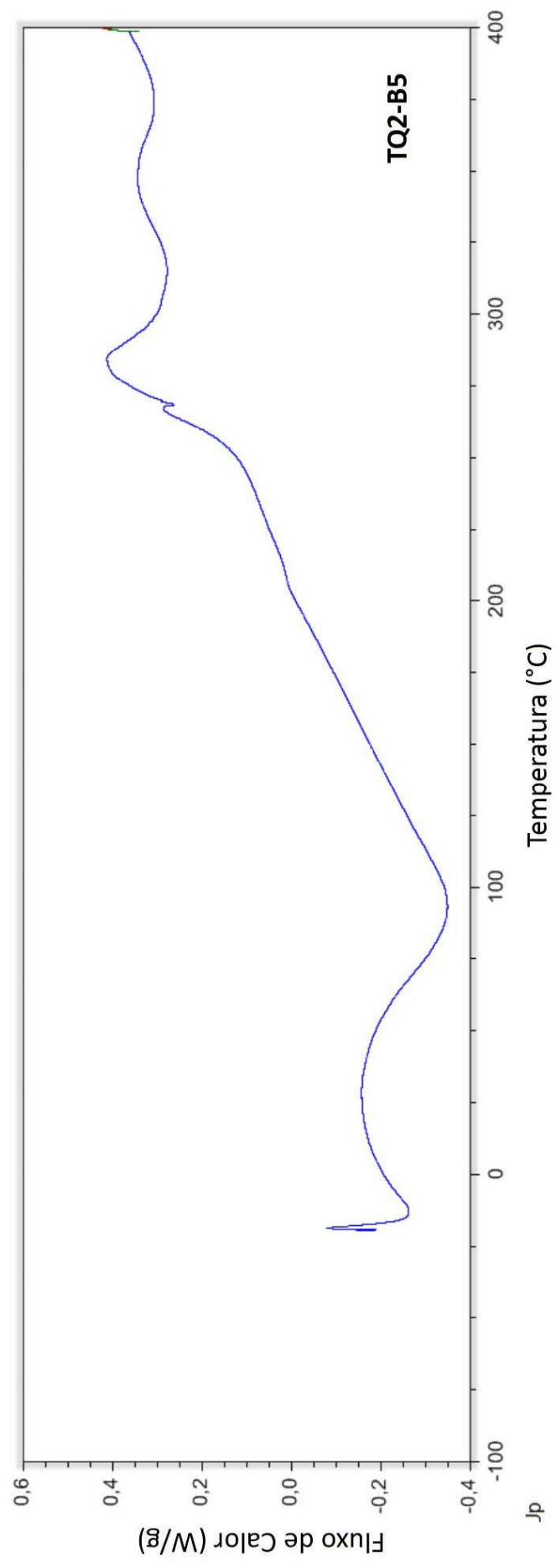
ANEXO 3 – GRÁFICO DE DSC DA NANOFIBRA TQ1-B5



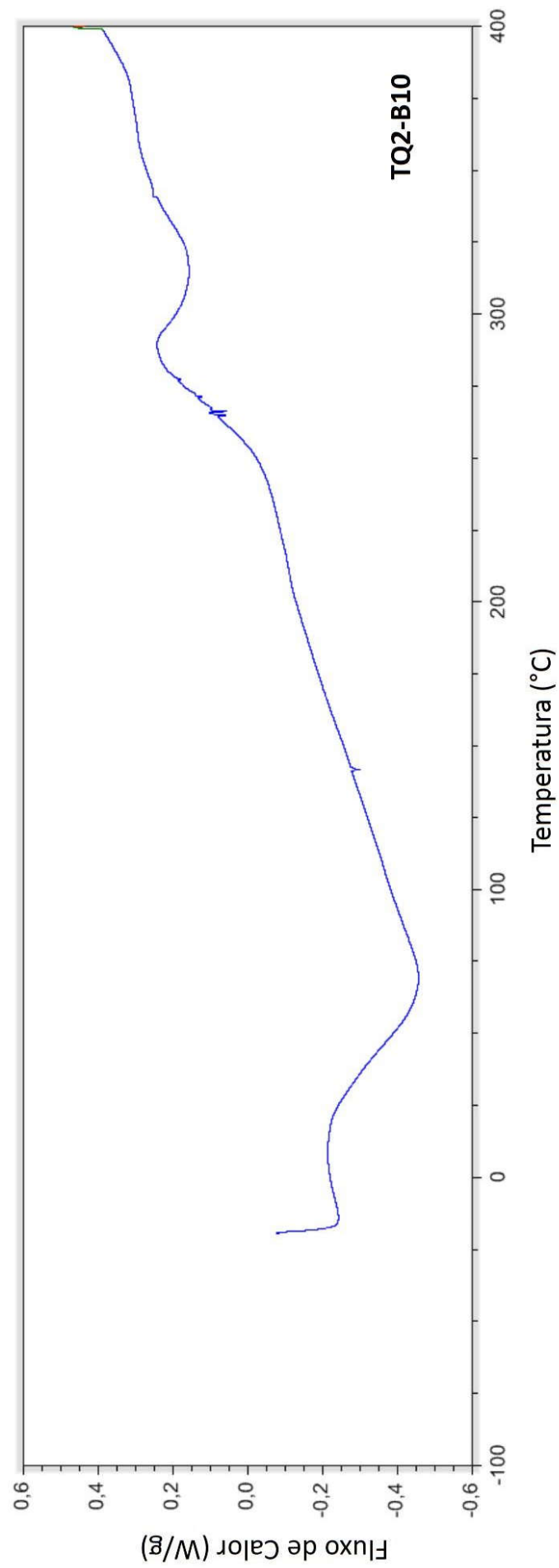
ANEXO 4 – GRÁFICO DE DSC DA NANOFIBRA TQ1-B10



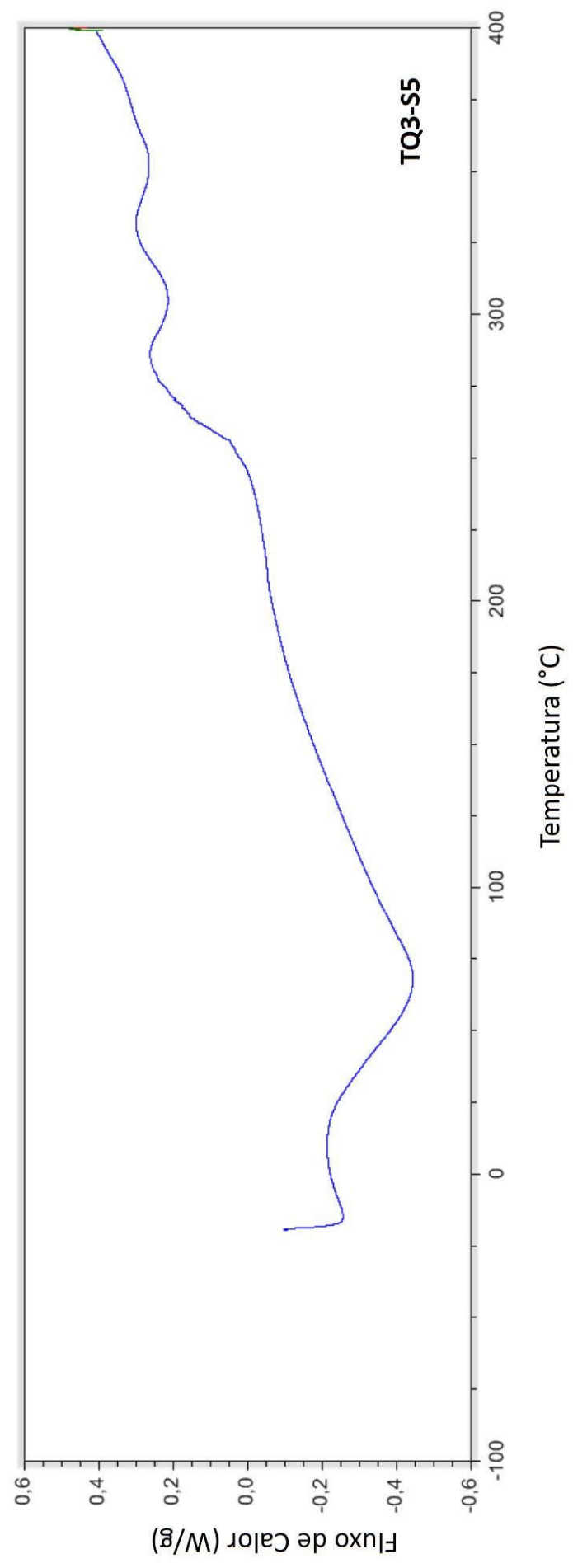
ANEXO 5 – GRÁFICO DE DSC DA NANOFIBRA TQ2-B5



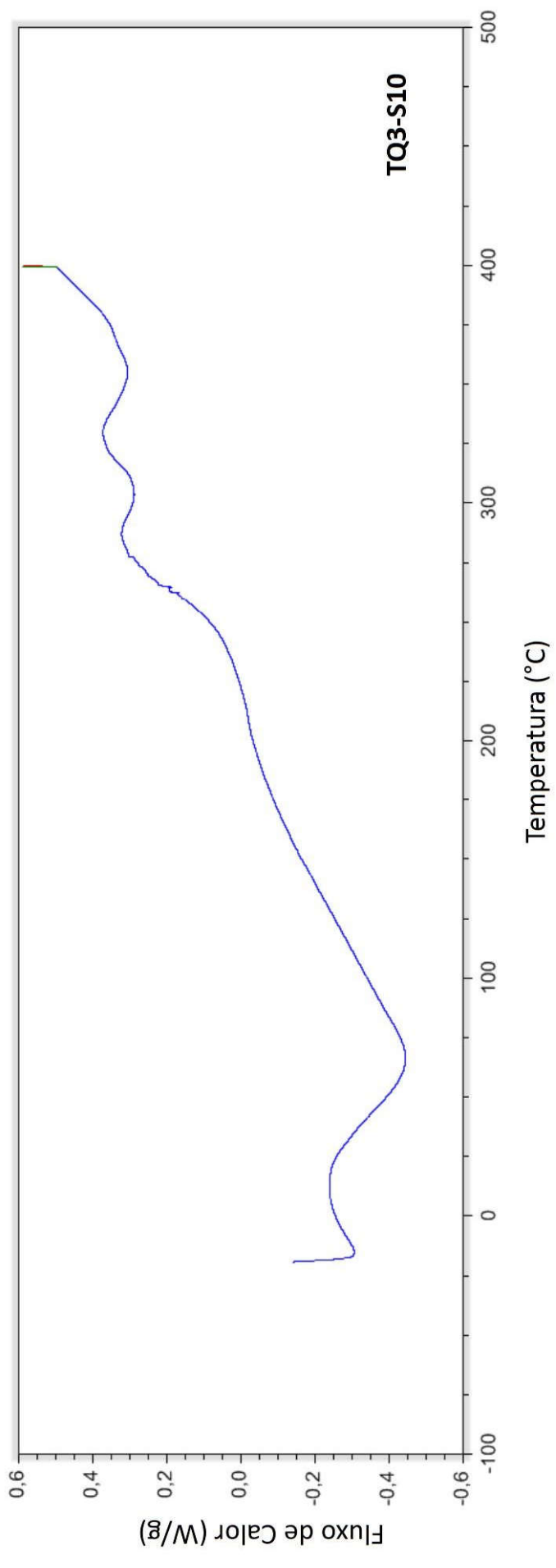
ANEXO 6 – GRÁFICO DE DSC DA NANOFIBRA TQ2-B10



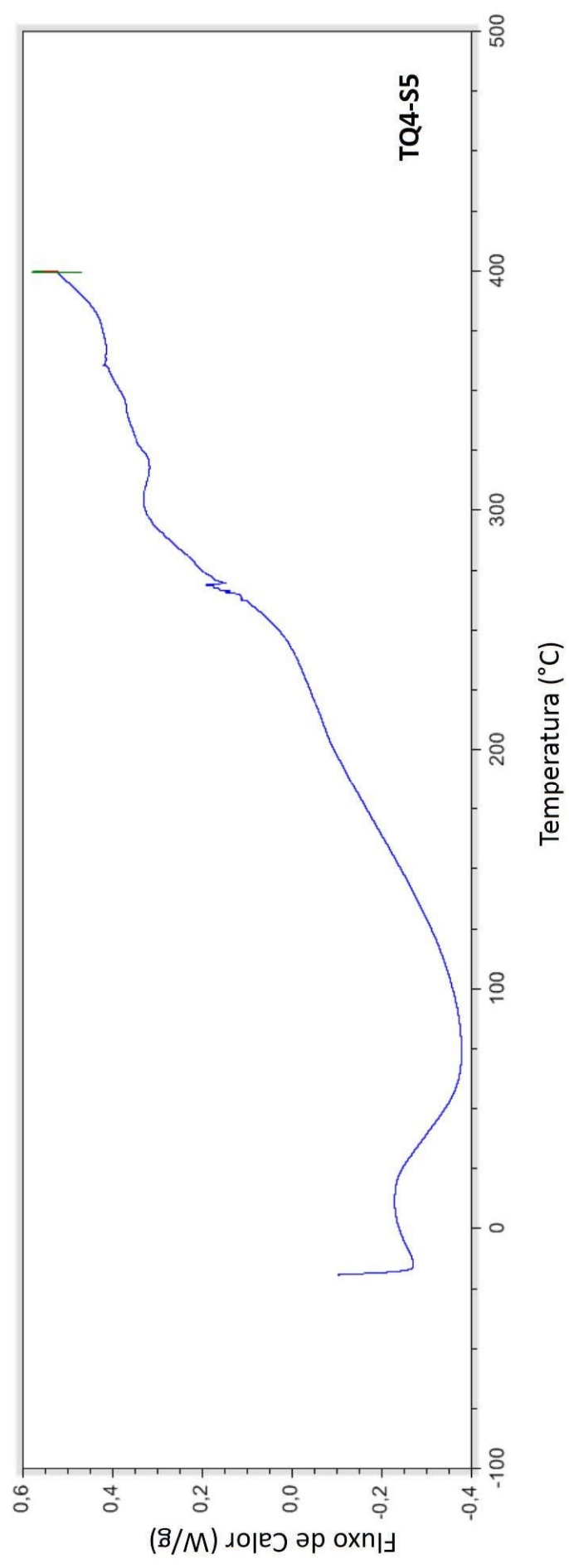
ANEXO 7 – GRÁFICO DE DSC DA NANOFIBRA TQ3-S5



ANEXO 8 – GRÁFICO DE DSC DA NANOFIBRA TQ3-S10



ANEXO 9 – GRÁFICO DE DSC DA NANOFIBRA TQ4-S5



ANEXO 10 – GRÁFICO DE DSC DA NANOFIBRA TQ4-S10

