

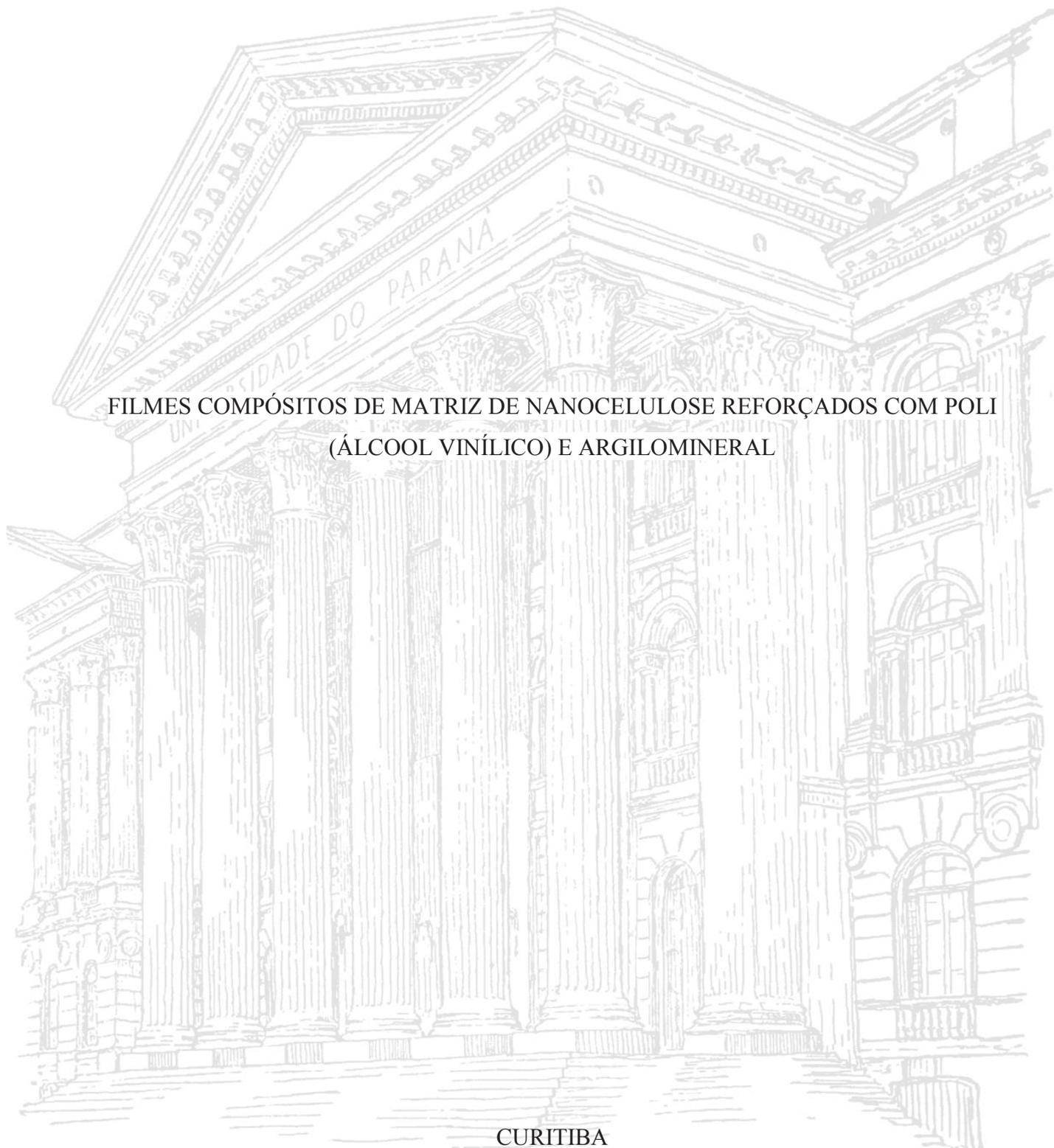
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ELIANE LOPES DA SILVA

FILMES COMPÓSITOS DE MATRIZ DE NANOCELULOSE REFORÇADOS COM POLI  
(ÁLCOOL VINÍLICO) E ARGILOMINERAL

CURITIBA

2019



ELIANE LOPES DA SILVA

FILMES COMPÓSITOS DE MATRIZ DE NANOCELULOSE REFORÇADOS COM POLI  
(ÁLCOOL VINÍLICO) E ARGILOMINERAL

Tese apresentada como requisito parcial, para a obtenção do Título de Doutor em Engenharia Florestal - Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal - PPGEF, do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof. Dr<sup>a</sup>. Graciela I. Bolzon de Muñiz

Coorientadores: Prof. Dr<sup>a</sup>. Silvana Nisgoski

Prof. Dr. Cyro Ketzer Saul

CURITIBA

2019

Ficha catalográfica elaborada pela  
Biblioteca de Ciências Florestais e da Madeira - UFPR

Silva, Eliane Lopes da

Filmes compósitos de matriz de nanocelulose reforçados com poli  
(álcool vinílico) e argilomineral / Eliane Lopes da Silva. – Curitiba, 2019.  
104 f. : il.

Orientadora: Profa. Dra. Graciela Inés Bolzón de Muñiz

Coorientadores: Profa. Dra. Silvana Nisgoski

Prof. Dr. Cyro Ketzer Saul

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências  
Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal. Defesa:  
Curitiba, 29/03/2019.

Área de concentração: Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

1. Celulose. 2. Nanoestrutura. 3. Compósitos poliméricos. 4. Fibras de  
celulose. 5. Biopolímeros. 6. Teses. I. Bolzón de Muñiz, Graciela Inés. II.  
Nisgoski, Silvana. III. Saul, Cyro Ketzer. IV. Universidade Federal do  
Paraná, Setor de Ciências Agrárias. V. Título.

CDD – 634.9

CDU – 634.0.861



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA  
FLORESTAL - 40001016015P0

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA FLORESTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **ELIANE LOPES DA SILVA** intitulada: "**FILMES COMPÓSITOS DE MATRIZ DE NANOCELULOSE REFORÇADOS COM POLI (ÁLCOOL VINÍLICO) E ARGILOMINERAL**", 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 doutor 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, 29 de Março de 2019.



GRACIELA INES BOLZON DE MUNIZ  
Presidente da Banca Examinadora



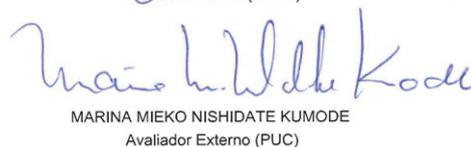
VALCINEIDE OLIVEIRA DE ANDRADE TANOBE  
Avaliador Externo (UFPR)



MAYARA ELITA CARNEIRO  
Avaliador Interno (UFPR)



LÍVIA CÁSSIA VIANA  
Avaliador Externo (UFT)



MARINA MIEKO NISHIDATE KUMODE  
Avaliador Externo (PUC)

*Aos meus pais Rosa e Genésio,*

*Ao Giuliano.*

*Dedico.*

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e meus irmãos, por todo esforço e empenho em minha educação e pelos ensinamentos para a vida, pelo apoio incondicional, pela palavra sábia, pelo sorriso amigo, pelo abraço reconfortante.

Ao meu marido, companheiro e eterno namorado Giuliano Zagonel pela compreensão, apoio e incentivo em meus momentos de dúvida, pela pessoa incrível que é. Pelo amor que temos um pelo outro.

A minha família e a família do Giuliano (que também é minha), pela sorte que tive em tê-los em minha vida. O que une uma família não é o sangue que todos têm em comum, nem a sua genealogia. O que verdadeiramente une uma família é o amor que nutrimos uns pelos outros, o respeito e a admiração que conquistamos ao longo do tempo.

À minha Orientadora Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Graciela Inés Bolzon de Muñiz pela confiança em mim depositada.

Aos meus Coorientadores Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Silvana Nisgoski e Prof. Dr. Cyro Ketzer Saul pela confiança, ensinamentos, apoio e conversas valiosas.

Aos alunos do Laboratório de Anatomia da Madeira Ângela, Amanda, Cibelle, Helena, Joielan, Lia, Ramiro, Tawani e Wanderson pelos cafés, conversas, risadas e momentos descontraídos. Sem vocês esta etapa teria sido mais difícil.

Aos colegas de trabalho Fernando, Giovanna, Gisele, Mariuci, Míria, Mauro e Veruza, pela amizade. Obrigado por enriquecerem minha vida profissional e por terem se tornado minha segunda família.

Aos colegas da Pós-Graduação pelas boas conversas.

Aos professores e funcionários dos departamentos de Engenharia e Tecnologia Florestal, Química, Física e a todos os professores que tive na Universidade Federal do Paraná. Sou grata e honrada pelos professores que tive, pelos ensinamentos que colhi e pela certeza da contribuição árdua desses profissionais para mudanças significativas.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Florestal por me aceitar como aluna através de transferência.

À Atias Química, na pessoa de Reiko M. Fátima Hayashida, pela doação do Poli (Álcool Vinílico) o qual foi de suma importância para o trabalho.

À Klabin Monte Alegre pela gentil doação da polpa celulósica utilizada neste trabalho.

Enfim, a todos que de alguma forma participaram deste trabalho, da minha formação e da minha vida.

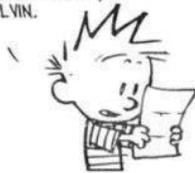
Talvez não existam palavras suficientes e significativas que me permitam agradecer a todos com justiça e com o devido merecimento. Mas tudo que posso fazer é usar palavras para agradecer.

Agradeço, também, ao Rock'n Roll por proporcionar a Trilha Sonora deste trabalho amenizando um pouco as dificuldades encontradas pelo caminho.

*Muito obrigada!!!*



CARO FUTURO CALVIN,  
EU ESCREVI ESTA CARTA ALGUNS  
DIAS ANTES DE VOCÊ RECEBÊ-LA.  
VOCÊ FEZ COISAS QUE EU NÃO FIZ.  
VIU COISAS QUE EU NÃO VI.  
SABE COISAS QUE EU NÃO SEI.  
SEU SORTUDO DE UMA FIGA!  
SEU CAMARADA,  
CALVIN.



(Bill Watterson, Calvin e Haroldo)

*"Half my life's in books' written pages  
Lived and learned from fools and from sages  
You know it's true  
All the things you do  
Come back to you  
Dream on, dream on, dream on  
And dream until your dream comes true."  
(Steven Tyler, Aerosmith, "Dream On")*

*... This is the end...  
(Jim Morrison, The Doors, "The End")*

## RESUMO

Nos últimos anos, os polímeros biodegradáveis derivados de fontes renováveis têm chamado atenção, devido à conscientização ambiental e ao problema de exaustão das fontes fósseis. Esse comportamento estimula a pesquisa e o desenvolvimento de novos materiais rotulados como ambientalmente corretos, gerados a partir de recursos renováveis, com baixo consumo de energia, biodegradáveis e não tóxicos ao meio ambiente. A pesquisa e desenvolvimento de biopolímeros, bem como suas aplicações, têm crescido rapidamente nos últimos anos. Neste trabalho, filmes compósitos à base de Celulose Nanofibrilada (CNF) com diferentes cargas de Poli (Álcool Vinílico) (PVA) e Hidróxido Duplo Lamelar (HDL) Mg-Al-CO<sub>3</sub>, foram preparados usando a técnica de *casting*. Foram avaliadas a resistência térmica e à tração, as propriedades morfológicas, ópticas e molhabilidade. Os resultados indicam que, a adição de PVA à CNF, contribui para o aumento na resistência à tração, módulo de Young e brilho dos filmes. A molhabilidade e luminosidade da superfície, bem como resistência à chama não são afetadas pela adição de PVA à CNF. As amostras contendo HDL em sua composição tiveram brilho e cor afetados drasticamente, os filmes tornaram-se cada vez mais opacos com o aumento do conteúdo de HDL, embora mantendo alguma transparência. Entretanto a resistência à tração e à chama foram melhoradas quando comparados à CNF pura. O material com a composição ternária mostrou resultados bastante interessantes quanto ao índice de Tração e Módulo de Young com acréscimos de até 180% nos valores em comparação à CNF pura. A partir dos resultados encontrados no trabalho podemos concluir que a adição de PVA à CNF melhora as condições de resistência à tração dos filmes, não interfere nos parâmetros de brilho e luminosidade superficial dos filmes. A adição de HDL à CNF altera as propriedades mecânicas de resistência à tração e a velocidade de queima do material, assim, se mostra uma opção a ser aproveitada em materiais que não demandem tanto de brilho e luminosidade, pois estes são afetados por esta adição.

**Palavras-chave:** Celulose Nanofibrilada. Filmes compósitos. Poli (Álcool Vinílico). Hidróxido Duplo Lamelar. Caracterização.

## ABSTRACT

In recent years, biodegradable polymers derived from renewable sources have attracted attention because of environmental awareness and the problem of fossil fuel exhaustion. This behavior encourages research and development of new materials labeled as environmentally correct, generated from renewable, energy-efficient, biodegradable and non-toxic to the environment. The research and development of biopolymers, as well as their applications, have grown rapidly in recent years. In this work, composite films based on NFM with different percentage of Poly (Vinyl Alcohol) (PVA) and Hydroxide Lamellar Double (HDL) Mg-Al-CO<sub>3</sub> were prepared using the casting technique. Thermal and tensile strength, morphological, optical and wettability properties were evaluated. The results indicate that the addition of PVA to the CNF participates in the increase in tensile strength, Young's modulus and film brightness. Wettability and surface brightness as well as flame resistance are not affected by the addition of PVA to CNF. The samples containing HDL in their composition had brightness and color affected drastically; films became increasingly opaque with increasing HDL content, while maintaining some transparency. However, tensile and flame resistance were improved when compared to pure CNF. The material with the ternary composition showed very interesting results regarding tensile and Young's Modulus with increases of up to 180% in the values compared to pure CNF. From the results found in the work, we can conclude that the addition of PVA to the CNF improves the conditions of tensile strength of the films, does not interfere in the brightness and surface brightness parameters of the films. The addition of HDL to CNF alters the mechanical properties of tensile strength and the burning speed of the material, thus, it is an option to be used in materials that do not demand as much brightness and luminosity as they are affected by this addition.

**Keywords:** Nanofibrillated Cellulose. Composite films. Poly (vinyl Alcohol). Lamellar Double Hydroxide. Characterization.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 01 - CLASSIFICAÇÃO DAS FIBRAS NATURAIS DE ACORDO COM A ORIGEM.....	18
FIGURA 02 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA FORMAÇÃO DAS FIBRAS VEGETAIS.....	19
FIGURA 03 - ESTRUTURA DE UMA GALACTOGLUCOMANANA, COM A LIGAÇÃO $\beta$ -(1→4) EM EVIDÊNCIA.....	20
FIGURA 04 - ESTRUTURA DE UMA ARABINOGLUCURONOXILANA. A LIGAÇÃO B-(1→4), E AS LIGAÇÕES A-(1→2) E A-(1→3) DO ÁCIDO 4-O-METIL-GLUCURÔNICO E DA ARABINOSE, RESPECTIVAMENTE EVIDENCIADAS.....	21
FIGURA 05 - ESTRUTURA DA O-ACETIL-4-O-METIL-GLUCURONOXILANA. A LIGAÇÃO B-(1→4) DA CADEIA PRINCIPAL E A LIGAÇÃO A-(1→2) DO ÁCIDO 4-O-METILGLUCURÔNICO SÃO EVIDENCIADAS. ....	21
FIGURA 06 - ESTRUTURA DOS TRÊS PRINCIPAIS PRECURSORES DA MOLÉCULA DE LIGNINA.....	22
FIGURA 07 - MODELO ESTRUTURAL DA LIGNINA DE <i>Eucalyptus grandis</i> . ....	23
FIGURA 08 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA CADEIA CELULÓSICA.....	24
FIGURA 09 - REPRESENTAÇÃO DOS PROCESSOS MECÂNICOS MAIS APLICADOS NA PRODUÇÃO DE CELULOSE NANOFIBRILADA. ....	28
FIGURA 10 - ESQUEMA REACIONAL PARA A SÍNTESE DO POLI (ÁLCOOL VINÍLICO) .....	30
FIGURA 11 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA PARA A MOLÉCULA DO GLICEROL.....	32
FIGURA 12 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES – HDLS.....	36
FIGURA 13 - ILUSTRAÇÃO DO MODELO ESQUEMÁTICO PARA O ENSAIO DE INFLAMABILIDADE. ....	52
FIGURA 14 - FOTOMICROGRAFIA OBTIDA POR MEV PARA A FIBRA DE CELULOSE ORIGINAL.....	54
FIGURA 15 - APARÊNCIA DA CELULOSE APÓS PASSAGENS AS CONSECUTIVAS PELO MOINHO. ....	55
FIGURA 16 - ESPECTRO FTIR DAS FIBRAS DE CELULOSE ANTES E APÓS 10 PASSAGENS PELO MOINHO .....	56
FIGURA 17 - FOTOMICROGRAFIA DA ANÁLISE POR AFM, DA CELULOSE NANOFIBRILADA, APÓS 10 PASSAGENS PELO MOINHO .....	57
FIGURA 18 - MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MET PARA A CNF APÓS 10 PASSAGENS PELO MOINHO .....	59
FIGURA 19 - PERFIL DO DIFRATOGRAMA DA CELULOSE E DA CNF EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE PASSAGENS NO MOINHO.....	60

FIGURA 20 - COMPORTAMENTO DA CRISTALINIDADE DA CELULOSE ANTES E APÓS O PROCESSO DE DESFIBRILAÇÃO, DE ACORDO COM O NÚMERO DE PASSAGENS PELO MOINHO.....	61
FIGURA 21 - TERMOGRAMA OBTIDO PARA A AMOSTRA DE CELULOSE ORIGINAL.....	64
FIGURA 22 - TERMOGRAMA OBTIDO PARA A CNF, APÓS 10 PASSAGENS PELO MOINHO.....	65
FIGURA 23 - ESPECTRO FTIR-MÉDIO PARA O POLI (ÁLCOOL VINÍLICO).....	67
FIGURA 24 - TERMOGRAMA PARA O POLI (ÁLCOOL VINÍLICO).....	68
FIGURA 25 - ESPECTRO NO INFRAVERMELHO PARA HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR (MG/AL-CO <sub>3</sub> ).....	69
FIGURA 26 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X PARA O HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR (MG/AL-CO <sub>3</sub> ).....	70
FIGURA 27 - TERMOGRAMA PARA O HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR.....	71
FIGURA 28 - FOTOGRAFIAS DOS FILMES PREPARADOS, FORMADOS POR CNF; CNF/PVA; CNF/HDL E CNF/PVA/HDL.....	72
FIGURA 29 - ESPECTROS FTIR DOS FILMES DE CNF0,5 COM PVA (2%, 5% E 10%) E HDL (2%, 5% E 10%).....	73
FIGURA 30 - ESPECTROS FTIR DOS FILMES COMPOSTOS POR CNF 1% COM PVA 10% E 20 % ADICIONADOS DE HDL 0,5%, 1% E 2%.....	74
FIGURA 31 - ÍNDICES DE TRAÇÃO DOS FILMES FORMADOS POR CNF, CNF/ PVA, CNF/HDL E CNF/ PVA/HDL.....	78
FIGURA 32 - ÂNGULOS DE CONTATO EM ÁGUA PARA OS FILMES PRODUZIDOS COM CNF, CNF/ PVA, CNF/HDL E CNF/ PVA/HDL, EM 5, 15 E 30 SEGUNDOS.....	81
FIGURA 33 - LUMINOSIDADE (L*) PARA OS FILMES PRODUZIDOS COM CNF, CNF/ PVA, CNF/HDL E CNF/PVA/HDL.....	83
FIGURA 34 - BRILHO ISO PARA OS FILMES DE CNF PREPARADOS COM E SEM ADIÇÃO DE PVA, HDL E PVA/HDL.....	84
FIGURA 35 - APARÊNCIA DAS CINZAS DOS FILMES APÓS ENSAIO DE QUEIMA.....	86

## LISTA DE TABELAS

TABELA 01 - INFLUÊNCIA DO GH E MW DO PVA EM SUAS PROPRIEDADES.....	31
TABELA 02 - IDENTIFICAÇÃO E COMPOSIÇÃO DOS FILMES PRODUZIDOS.....	47
TABELA 03 - RESULTADOS DE VISCOSIDADE E GP DO MATERIAL ORIGINAL E APÓS CADA PASSAGEM NO MOINHO .....	63
TABELA 04 - PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DOS FILMES .....	75
TABELA 05 - VALORES CALCULADOS PARA O MÓDULO DE YOUNG DOS FILMES ENSAIADOS MECANICAMENTE PARA RESISTÊNCIA À TRAÇÃO..	80
TABELA 06 - DADOS DE TEMPERATURA NA MÁXIMA TAXA DE DEGRADAÇÃO (T <sub>MÁX</sub> ) E PERCENTAGEM DE PERDA DE MASSA .....	85

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>17</b>
2.1	GERAL.....	17
2.2	ESPECÍFICOS .....	17
<b>3</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>18</b>
3.1	PAREDE CELULAR .....	19
3.2	HEMICELULOSES .....	19
3.3	LIGNINA .....	21
3.4	CELULOSE .....	23
3.4.1	Celulose Nanofibrilada (CNF).....	26
3.5	PLASTIFICANTES .....	29
3.5.1	Poli (Álcool Vinílico) – (PVA).....	30
3.5.2	Glicerol .....	32
3.6	MATERIAIS COMPÓSITOS .....	33
3.7	CARGAS OU ADITIVOS .....	34
3.7.1	Hidróxidos Duplos Lamelares – HDLs .....	35
3.7.2	Aditivos retardantes de chama .....	38
3.8	INFLAMABILIDADE .....	39
3.8.1	Métodos para a avaliação de inflamabilidade.....	40
3.9	FILMES NANOESTRUTURADOS .....	42
3.9.1	Técnicas de preparo de filmes nanoestruturados .....	42
3.9.2	Filmes Biodegradáveis.....	43
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>45</b>
4.1	MATERIAIS .....	45
4.2	MÉTODOS.....	45
4.2.1	Preparo dos materiais .....	45
4.2.2	Análise e caracterização .....	48
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>54</b>
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS .....	54
5.1.1	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV .....	54
5.1.2	Aparência Física .....	55
5.1.3	Análise por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR.....	55

5.1.4	Microscopia de Força Atômica – AFM .....	57
5.1.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET .....	58
5.1.6	Difratometria de Raios X – DRX .....	59
5.1.7	Viscosidade e Grau de Polimerização .....	62
5.1.8	Análise Termogravimétrica - TGA/DTGA .....	64
5.2	CARACTERIZAÇÃO DO POLI (ÁLCOOL VINÍLICO) – PVA .....	66
5.2.1	Análise por FTIR .....	66
5.2.2	Análise Termogravimétrica – (TGA-DTGA).....	67
5.3	CARACTERIZAÇÃO DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES .....	68
5.3.1	Espectroscopia FTIR .....	68
5.3.2	Difratometria de Raios X.....	69
5.3.3	Análise termogravimétrica.....	70
5.4	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES NANOESTRUTURADOS .....	72
5.4.1	Aparência.....	72
5.4.2	Caracterização Química.....	73
5.4.3	Caracterização Física e Mecânica.....	75
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....</b>	<b>87</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>89</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Na última década, os polímeros biodegradáveis oriundos de fontes renováveis têm atraído muita atenção, devido ao aumento na conscientização ambiental e ao problema de esgotamento das fontes fósseis (VROMAN; TIGHZERT, 2009). Esse comportamento estimula pesquisadores e indústrias a criar novos materiais classificados como “ambientalmente corretos”, gerados a partir de recursos renováveis, com baixo consumo de energia, biodegradáveis e não tóxicos para o meio ambiente (LENDLEIN; SISSON, 2011).

A pesquisa e desenvolvimento de biopolímeros, bem como suas aplicações, têm crescido rapidamente há anos. Os polímeros biodegradáveis mais populares são Poli (Álcool Vinílico) - PVA, Poli (Ácido Láctico) - PLA, Poli-Caprolactona - PCL, Poli (Butileno Adipato Tereftalato) - PBAT e Poli (Hidroxibutirato) - PHB (LENDLEIN; SISSON 2011).

Entre os plásticos biodegradáveis baseados em fontes renováveis, o Poli (Álcool Vinílico) - PVA é um dos mais promissores, pois é biodegradável, biocompatível, termoplástico e possui alta resistência à tração, alto módulo de Young e fácil processabilidade (LU *et al.*, 2008; ROOHANI *et al.*, 2008). É um composto semicristalino, solúvel em água, com excelente resistência química e não possui ação tóxica ao corpo humano (QUA *et al.*, 2009; KABOORANI *et al.*, 2012).

O PVA é largamente empregado em adesivos, tintas, selantes, revestimentos, têxteis, plásticos, materiais de filtração, membranas, ótica, imobilização enzimática, liberação controlada de princípios ativos (ROOHANI *et al.*, 2008; QUA *et al.*, 2009, KABOORANI *et al.*, 2012). No entanto, o PVA puro possui algumas deficiências como, baixa estabilidade térmica, alta inflamabilidade, média barreira a gases e baixa resistência a solventes (como a água), que frequentemente comprometem suas aplicações (QUA *et al.*, 2009; KABOORANI *et al.*, 2012; CHENG *et al.*, 2009). Muitas tentativas já foram feitas para superar estes aspectos, pesquisas mostraram que essas desvantagens podem ser particularmente superadas pela incorporação de partículas nanométricas na matriz polimérica (ROOHANI *et al.*, 2008; QUA *et al.*, 2009; KABOORANI *et al.*, 2012; CHENG *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2014; QIU; NETRAVALI, 2012; PERESIN *et al.*, 2010; QUA *et al.*, 2009).

Há tempos, vários esforços nas áreas acadêmica e industrial focam no uso de reforços de nanocelulose na matriz polimérica (FAVIER *et al.*, 1995; AZIZI SAMIR *et al.*, 2004; GANSTER E FINK, 2006; HENRIKSSON *et al.*, 2007; HUBBE *et al.*, 2008, IWATAKE *et al.*, 2008, EICHHORN *et al.*, 2010; SIRÓ; PLACKETT, 2010; ABDUL *et al.*, 2012, FRONE

*et al.*, 2013). Nanocelulose que tipicamente tem uma largura de 5 a 50 nm e alta área de superficial, tem tido rápido e considerável avanço e interesse nos últimos anos (GANSTER; FINK, 2006; HENRIKSSON *et al.*, 2007; HUBBE *et al.*, 2008).

Estima-se que reforços de nanocelulose na matriz polimérica possam fornecer aos materiais maior valor agregado e desempenho superior em extensivas aplicações (EICHHORN *et al.*, 2010; ABDUL *et al.*, 2012; FRONE *et al.*, 2013). Entre os diferentes tipos de nanocelulose, a celulose nanofibrilada (CNF) é uma grande opção para compósitos reforçados, justamente por ter como características a abundância, ser renovável, biodegradável, possuir propriedades mecânicas indiscutíveis (alta resistência à tração e alto módulo de Young), apresentar baixa expansão térmica, benefícios ambientais (NISHINO *et al.*, 2004; HUBBE *et al.*, 2008; IWATAKE *et al.*, 2008; EICHHORN *et al.*, 2010; ABDUL *et al.*, 2012; FRONE *et al.*, 2013; LINDSTROM *et al.*, 2015). Resultados inovadores e promissores foram obtidos na conversão de materiais lignocelulósicos em novos produtos empregados na engenharia, como fibras de reforço, bioplásticos e até mesmo biocombustíveis (LINDSTROM *et al.*, 2015; JANARDHANAN; SAIN, 2006; FU *et al.*, 2013; SHI *et al.*, 2012).

A CNF vem ganhando considerável interesse como reforço, pois formam uma rede conectada por ligações de hidrogênio, desde que haja uma boa dispersão destas na matriz (EICHHORN *et al.*, 2010; LINDSTROM *et al.*, 2015; NOGI *et al.*, 2005; ABE *et al.*, 2007).

Neste trabalho, a CNF foi isolada por tratamento mecânico de polpa branqueada comercial de *Eucalyptus* spp. e foi utilizada para preparar filmes compósitos pelo método de *casting*. Entretanto, a CNF foi utilizada como matriz e, PVA e Hidróxido Duplo Lamelar - HDL como aditivos para avaliar a ação destes sobre algumas propriedades como morfologia, mecânica, térmica, óptica, molhabilidade e inflamabilidade dos filmes de CNF.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 GERAL

- Caracterizar filmes nanoestruturados a partir da mistura de CNF/PVA com e sem adição de HDL (Mg-Al-CO<sub>3</sub>), comparando-os à CNF pura.

### 2.2 ESPECÍFICOS

- Produzir e Caracterizar a CNF;
- Sintetizar e Caracterizar o HDL Mg/Al-CO<sub>3</sub> nas proporções:  $M^{+2}/M^{+3} = 2:1$ ;
- Produzir os filmes nanoestruturados com CNF, CNF/ PVA, CNF/HDL e CNF/ PVA/HDL nas proporções de 2%, 5%, 10% e 20% de PVA e 0,5%, 1,0% e 2,0% de HDL em relação à CNF;
- Avaliar a influência da adição de PVA e HDL nas propriedades da CNF;
- Caracterizar estes filmes em relação às propriedades químicas, térmicas, topográficas, físico/mecânicas e inflamabilidade.

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

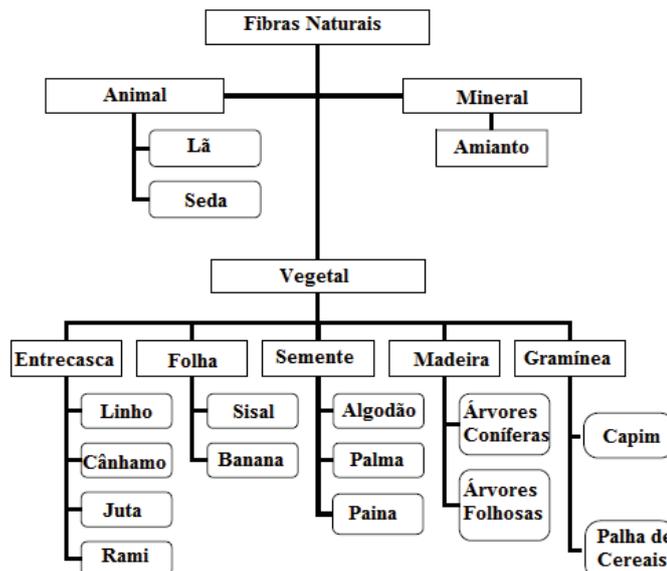
Fibras naturais são objeto de estudo há anos, principalmente, em relação à sua composição, suas propriedades mecânicas e aplicações (BLEDZKI, 1999; SPARNINS, 2009). Achados arqueológicos indicam o uso destes materiais, em tecidos, por seres humanos, há milhares de anos. Uma aplicação direta de fibras naturais é em linhas, cordas e outros produtos filamentosos. Muitos tipos de têxteis, cordas, lona e papel são produzidos por fibras naturais e muito utilizados hoje em dia (SPARNINS, 2009).

Surpreendentemente, os primeiros compósitos com fibras naturais foram usados há mais de 100 anos. Por exemplo, em 1896, assentos de avião e tanques de combustível eram produzidos de fibras naturais com um pequeno reforço com ligantes poliméricos. Já em 1908, os primeiros materiais compósitos foram utilizados na produção de grandes quantidades de folhas e tubos para fins eletrônicos, papel ou algodão para reforçar folhas, feito de resinas de fenol ou melamina/formaldeído (CZVIKOVSKY *et al.*, 1999). Entretanto, essas tentativas não tiveram o reconhecimento da importância das fibras como reforço de compósitos.

Por muito tempo as fibras vegetais foram empregadas e, gradualmente, foram substituídas por novos materiais. Entretanto, a busca por tecnologia sustentável fez com que o uso das fibras naturais voltasse a ser uma alternativa viável.

As fibras naturais estão divididas em três classes de acordo com a origem, fibra vegetal, mineral e animal (FIGURA 01). As fibras lignocelulósicas estão presentes nas sementes, nas folhas, nos frutos e nos troncos das plantas (SPARNINS, 2009).

**FIGURA 01:** CLASSIFICAÇÃO DAS FIBRAS NATURAIS DE ACORDO COM A ORIGEM.

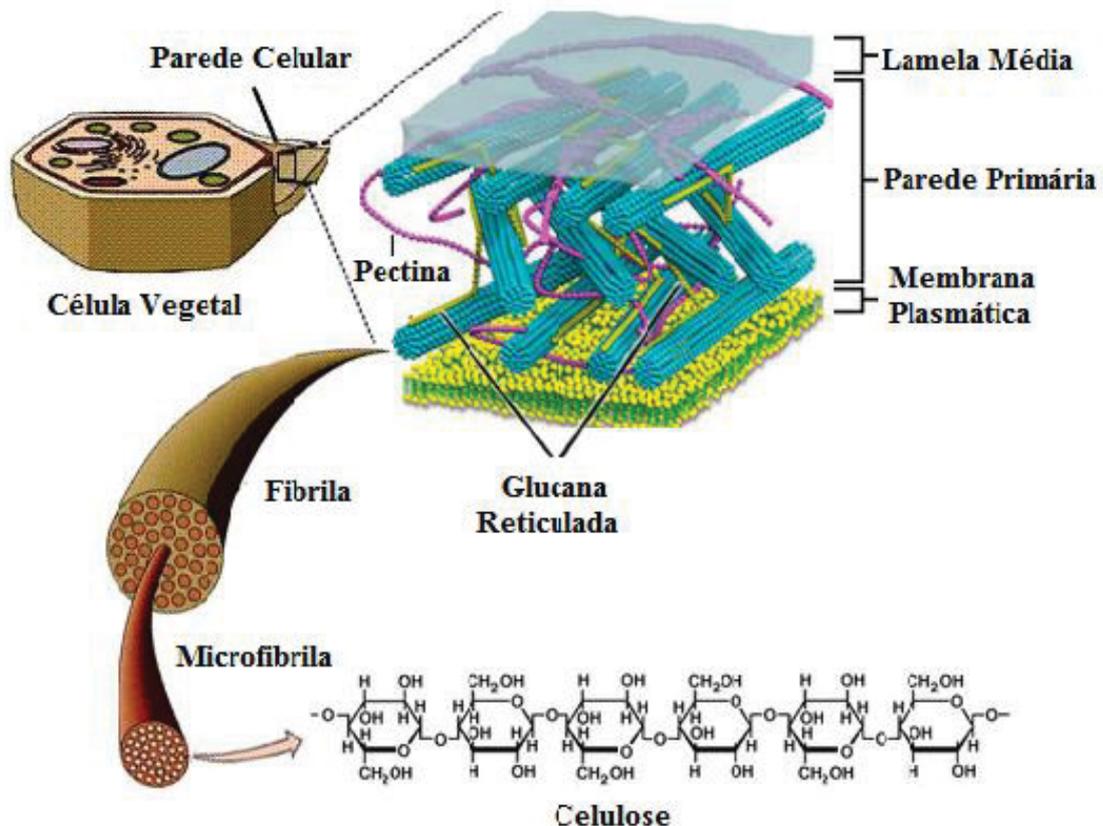


FONTE: SPARNINS (2006).

### 3.1 PAREDE CELULAR

Mesmo com diferentes origens, as fibras vegetais possuem uma constituição da parede celular básica em comum sendo compostas principalmente por celulose, hemiceluloses ou polioses e lignina, como indicado na FIGURA 02 (FENGEL; WEGENER 1989).

**FIGURA 02:** REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA FORMAÇÃO DAS FIBRAS VEGETAIS.



FONTE: Adaptado de: <http://teachline.ls.huji.ac.il/72346/PlantCell/cellwall.html>, acesso em 04/02/2019.

### 3.2 HEMICELULOSES

Hemiceluloses compõem de 20 a 30% da madeira, localizadas mais comumente nas paredes primárias e secundárias da célula vegetal, podem ocorrer, também, na lamela média (LEWIN; GOLDSTEIN, 1991).

Da madeira deslignificada ou holocelulose, as hemiceluloses podem ser extraídas utilizando soluções alcalinas, e classificadas em dois grupos: precipitável e não precipitável mediante neutralização por adição de ácido mineral diluído (SJÖSTRÖM, 1993; BIERMANN, 1996). Representam, portanto uma classe bastante heterogênea de polissacarídeos.

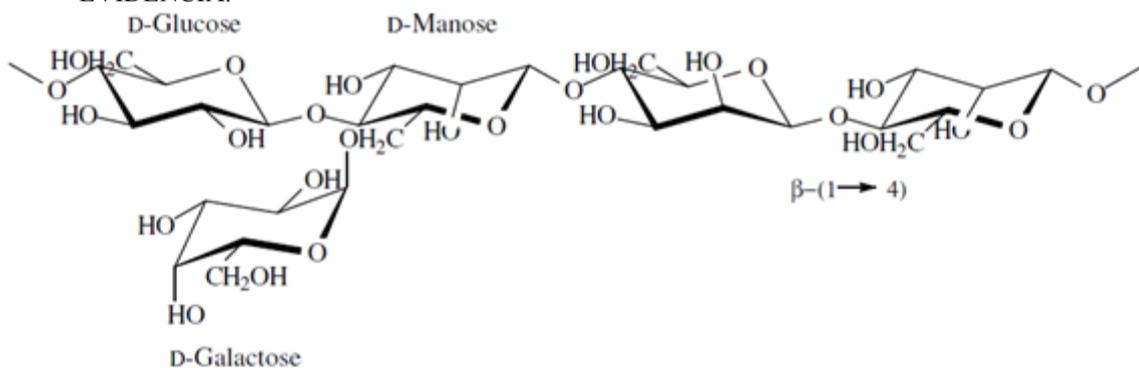
Fisicamente, as hemiceluloses são sólidos brancos raramente cristalinos e, quimicamente, compõem uma classe de polissacarídeos cujos blocos construtivos se constituem

de carboidratos de 5 e 6 átomos de carbono, sendo as pentoses (xilose e arabinose) compostas por 5 átomos de carbono e hexoses (glucose, manose, galactose e ácido 4-*O*-metil-D-glucurônico) compostos por 6 átomos de carbono (LEWIN; GOLDSTEIN, 1991; SJÖSTRÖM, 1993; BIERMANN, 1996).

Hemiceluloses foram, por muito tempo, avaliadas como intermediários na biossíntese da celulose, mas sabe-se que são heteropolissacarídeos formados por rotas biosintéticas diferentes da celulose (SJÖSTRÖM, 1993; BIERMANN, 1996).

Galactoglucomananas são as principais hemiceluloses de madeiras de coníferas, correspondendo a cerca de 20% em massa e, conforme a FIGURA 03, possuem cadeia linear formada por ligações do tipo  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) entre unidades de D-glucopirranose e D-manopirranose (SJÖSTRÖM, 1993; BIERMANN, 1996).

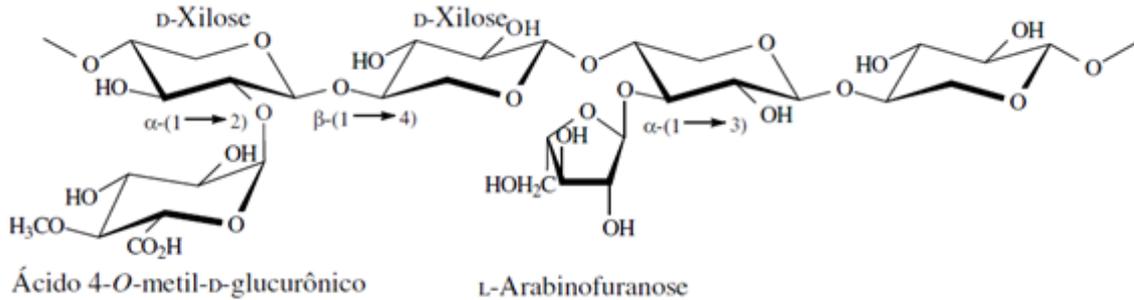
**FIGURA 03** - ESTRUTURA DE UMA GALACTOGLUCOMANANA, COM A LIGAÇÃO  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) EM EVIDÊNCIA.



FONTE: BIERMANN (1996).

Arabinoglucuronoxilanas estão também presentes nas coníferas em porções de 5-10% e possuem cadeia principal com ligações do tipo  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) entre moléculas de D-xilopirranose, parcialmente substituído em C-2 pelo ácido 4-*O*-metil-D-glucurônico e em C-3 pela L-arabinopirranose. A estrutura genérica desses polissacarídeos encontra-se na FIGURA 04, na qual as ligações  $\alpha$  e  $\beta$  dos principais substituintes estão em evidência (SJÖSTRÖM, 1993; BIERMANN, 1996).

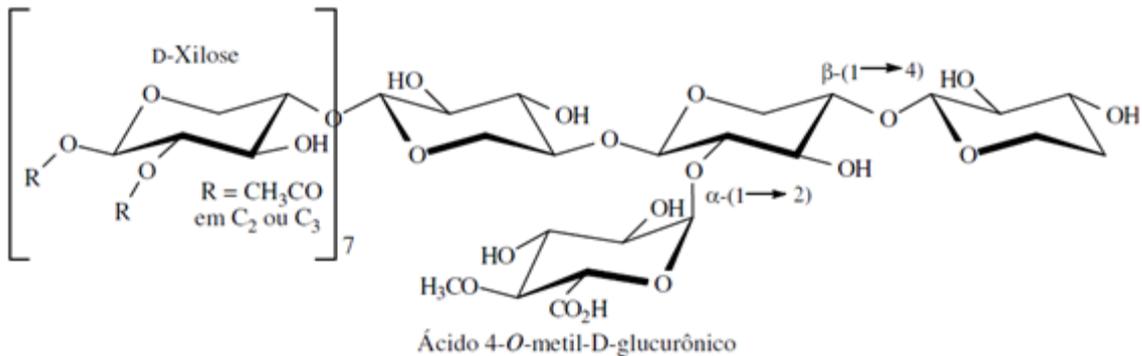
**FIGURA 04:** ESTRUTURA DE UMA ARABINOGLUCURONOXILANA. A LIGAÇÃO  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4), E AS LIGAÇÕES  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 2) e  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 3) DO ÁCIDO 4-O-METIL-GLUCURÔNICO E DA ARABINOSE, RESPECTIVAMENTE EVIDENCIADAS.



FONTE: BIERMANN (1996).

*O*-Acetil-4-*O*-metil-glucuronoxilanas são as principais hemiceluloses de madeiras de folhosas e, dependendo da espécie, variam de 15 a 30% de sua massa seca. A cadeia principal é composta de unidades de D-xilopiranosse unidas por ligações  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4), com substituição parcial da xilose pelo ácido 4-*O*-metil-glucurônico em C-2 e por grupamentos *O*-acetil em C-2 e C-3 da xilose. São, em média, sete substituições acetílicas para cada grupo de 10 unidades de xilose na cadeia principal, conforme a FIGURA 05 (SJÖSTRÖM, 1993; BIERMANN, 1996).

**FIGURA 05:** ESTRUTURA DA O-ACETIL-4-O-METIL-GLUCURONOXILANA. A LIGAÇÃO  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) DA CADEIA PRINCIPAL E A LIGAÇÃO  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 2) DO ÁCIDO 4-O-METILGLUCURÔNICO SÃO EVIDENCIADAS.



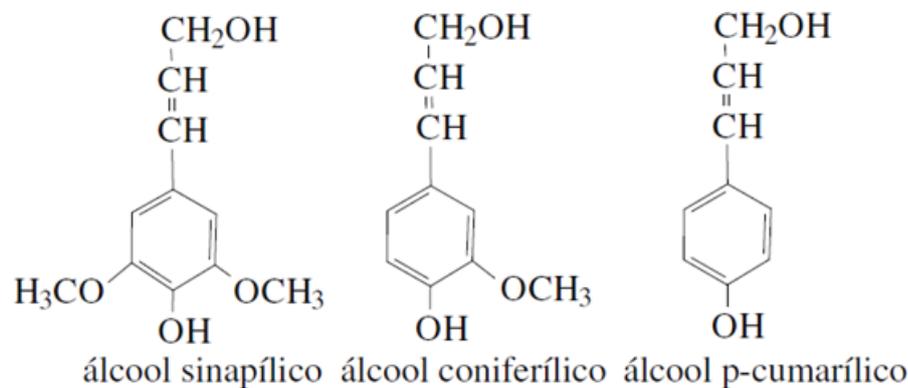
FONTE: BIERMANN (1996).

### 3.3 LIGNINA

É o terceiro maior constituinte da madeira variando entre 20 e 30%, atua como material adesivo, como agente de enrijecimento e como barreira contra degradação enzimática e/ou microbiana da parede celular (LEWIN; GOLDSTEIN, 1991).

A lignina é uma macromolécula complexa de estrutura tridimensional amorfa, formada por componentes alifáticos e aromáticos, cuja unidade monomérica corresponde a anéis fenilpropanóides substituídos. A lignina presente na parede celular das plantas está associada às hemiceluloses, não só por interações físicas como também por ligações covalentes (FENGEL; WEGENER, 1989; KLOCK *et al.*, 2005; LEWIN; GOLDSTEIN, 1991). São três os monômeros básicos que a constituem: os álcoois sinapílico, coniferílico e *p*-cumarílico (FIGURA 06).

**FIGURA 06:** ESTRUTURA DOS TRÊS PRINCIPAIS PRECURSORES DA MOLÉCULA DE LIGNINA.



FONTE: FENGEL; WEGENER (1989).

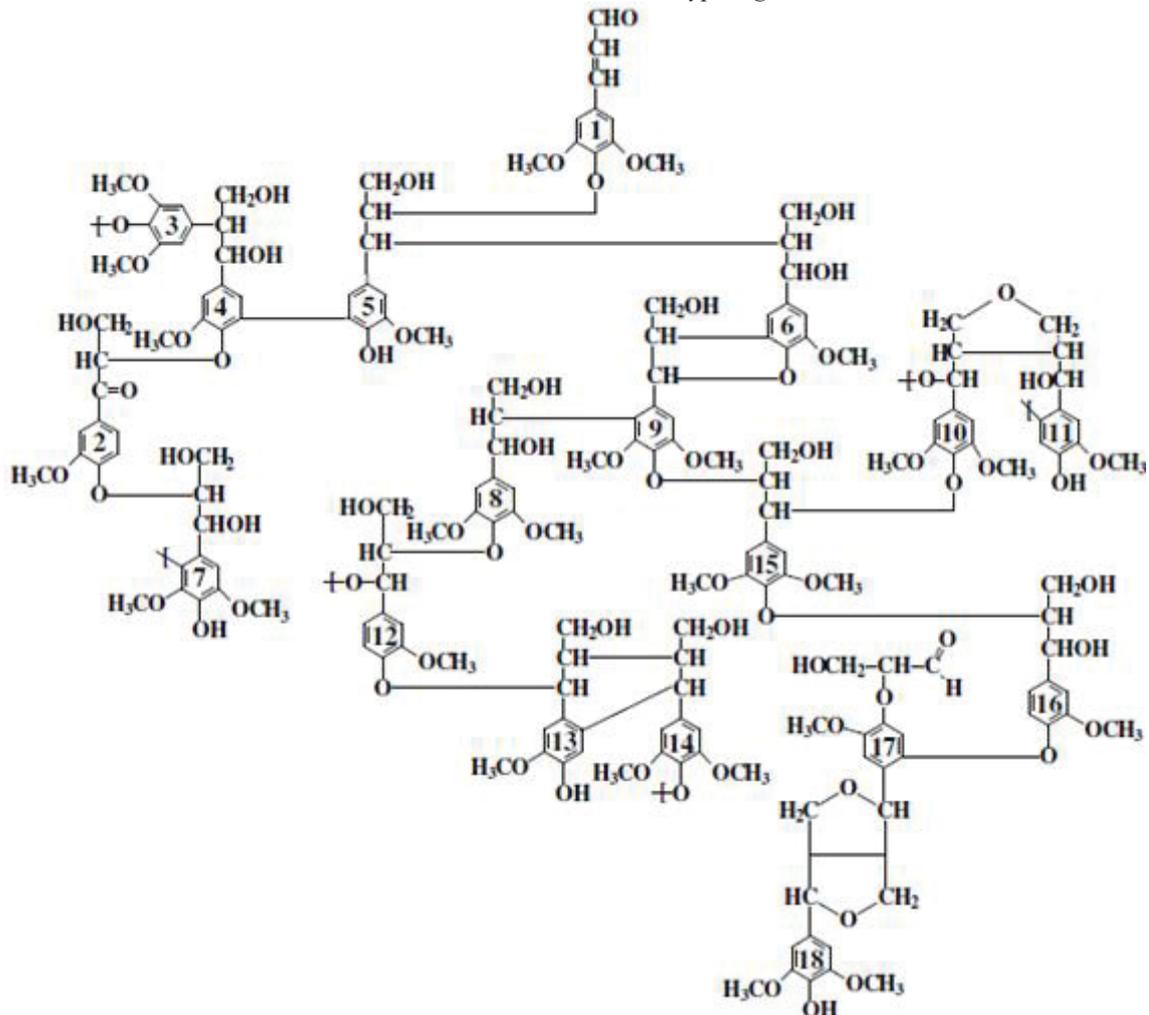
Unidades de álcool coniferílico predominam em ligninas de madeiras de coníferas, também chamadas ligninas G ou guaiacílicas, enquanto que uma mistura dos álcoois, coniferílico e sinapílico está presente em ligninas de madeiras folhosas, denominadas ligninas GS ou guaiacil-siringílicas. Quantidades variáveis de álcool *p*-cumarílico podem, também, estar incorporadas à molécula de lignina, particularmente no caso de gramíneas. Portanto, estas ligninas, denominadas HGS (hidroxibenzil-guaiacilsiringílicas), contêm uma mistura das três unidades com uma relativa predominância da unidade *p*-cumarílica (LEWIN; GOLDSTEIN, 1991; SJÖSTRÖM, 1993; BIERMANN, 1996; DENCE; REEVE, 1996; KLOCK *et al.*, 2005).

Por outro lado, as ligninas presentes nas coníferas e folhosas diferem entre si pelo conteúdo de grupamentos metoxila e pelo grau de condensação, sendo que em ligninas de folhosas, o maior conteúdo de grupos metoxila bloqueia sítios reativos reduzindo a incidência de ligações cruzadas (FENGEL; WEGENER, 1989).

Uma vez que não é possível isolar ou remover a lignina da madeira sem causar modificações estruturais, a massa molar de qualquer lignina isolada está sujeita a seu histórico. Preparações de lignina solúvel exibem variações da ordem de  $10^3$  a  $10^6$  u e exibem alta

dispersão. Deste modo, as características químicas das ligninas dependem do método de isolamento empregado (LEWIN; GOLDSTEIN, 1991). A FIGURA 07 exemplifica a estrutura proposta por PILÓ-VELOSO *et al.*, (1993) para a lignina de *E. grandis*.

FIGURA 07: MODELO ESTRUTURAL DA LIGNINA DE *Eucalyptus grandis*.



FONTE: PILÓ-VELOSO, *et al.*, (1993).

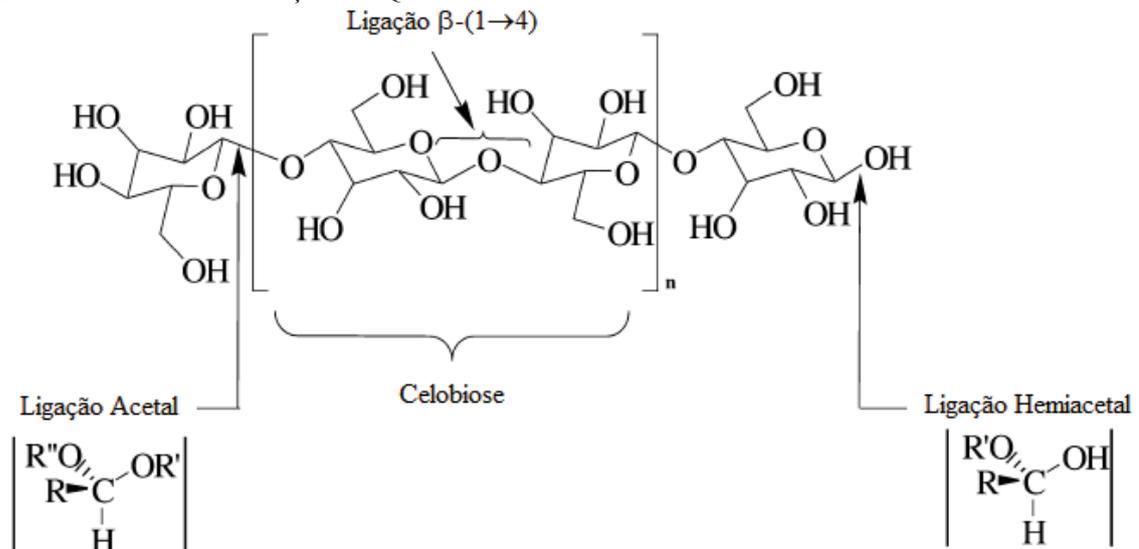
### 3.4 CELULOSE

A celulose é o componente estrutural das células vegetais sendo, portanto, um dos principais compostos naturais produzidos por organismos vivos. Está distribuída em todas as plantas, desde árvores até organismos primitivos. Na madeira, a celulose está associada à lignina e às hemiceluloses, ambas em quantidades consideráveis (FENGEL; WEGENER, 1989; ABDUL *et al.*, 2012).

Em nível molecular, é geralmente definida como um polímero linear constituído por

unidades de D-anidroglicopirranose unidas por ligações glicosídicas do tipo  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4), sendo, portanto, definida como uma (1,4)- $\beta$ -D-glucana cuja unidade de repetição estrutural corresponde à celobiose (dímero de glucose) (FENGEL; WEGENER, 1989). A questão da celulose ser formada por unidades de glucose não é aleatória. Isso advém da conformação extremamente estável adquirida pela D-glucose em sua forma cíclica, a D-glicopirranose. Na conformação cíclica, as hidroxilas do anel hemiacetal e do carbono anomérico (C<sub>1</sub>) estão em posição equatorial em relação ao plano do anel. Com isso, a celulose adquire maior estabilidade, gerada pelas ligações tipo  $\beta$ , que são mais estáveis, quando comparada às hidroxilas em posição axial (ligação  $\alpha$ ), como ilustrado na FIGURA 08.

**FIGURA 08:** REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA CADEIA CELULÓSICA



FONTE: BHARDWAJ *et al.*, (2014)

A cadeia de celulose é alongada e as unidades glicosídicas estão arranjadas em planos superpostos. Existem três razões para esse arranjo: (1) a estereoquímica da ligação  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) glicosídica, (2) a conformação do anel piranosídico e (3) as interações inter e intramoleculares existentes na celulose nativa (ABDUL *et al.*, 2012).

Estes tipos de ligações (ligações de hidrogênio) na celulose são responsáveis por sua estrutura supramolecular e determinam grande parte de suas propriedades físicas e químicas (NEVELL; ZERONIAN, 1985; SJÖSTRÖM, 1993; DENCE; REEVE, 1996).

O tamanho da molécula de celulose nativa é inferior a 5  $\mu$ m, o que corresponde a um tamanho de cadeia de aproximadamente 10000 unidades de anidrogucose (AnGlc). O menor

elemento de construção do esqueleto celulósico é considerado por muitos como a fibrila elementar, formada por um agregado de moléculas de celulose nas quais regiões altamente orientadas (cristalinas) alternam-se com regiões menos ordenadas (amorfas). As fibrilas elementares formam as microfibrilas (FIGURA 02) que, por sua vez, formam as fibras de celulose. Dada a essa estrutura macromolecular, a celulose possui alta resistência à tensão e é insolúvel em muitos solventes (FENGEL; WEGENER, 1989; ABDUL *et al.*, 2012). Por outro lado, a proporção entre regiões ordenadas e desordenadas varia consideravelmente em decorrência da origem da amostra. Assim, a celulose do algodão é mais cristalina do que a celulose da madeira cujo índice de cristalinidade fica entre 50 a 70%, dependendo do método de determinação (SJÖSTRÖM, 1993).

Juntamente à organização molecular ou cristalinidade, o grau de polimerização é um dos principais parâmetros para avaliação da estrutura molecular da celulose. Usualmente, esta característica é determinada em solução mediante o uso de solventes reativos, tais como complexos nitrogenados contendo íons metálicos, geralmente cobre ou cádmio como, por exemplo, a etilenodiamina cúprica. Com base nas características viscosimétricas da solução, conclusões sobre massa molar média, dispersidade e conformação da cadeia polimérica podem ser obtidas com relativa facilidade (FENGEL; WEGENER, 1989).

Outras formas de avaliar as propriedades poliméricas da celulose podem ser utilizadas. Dentre elas se destacam a média aritmética das massas molares ( $M_w$ ) que pode ser determinada por osmometria ou pelo número relativo de grupos redutores terminais, enquanto que a média ponderal das massas molares ( $M_n$ ) pode ser deduzida a partir dos dados fornecidos por espalhamento de luz. Para a celulose, a relação entre massa molar ( $M_w$ ) e grau de polimerização (GP) é de  $GP = M_w/162$ , onde 162 é a massa molar de uma unidade de anidroglicopiranosose. A razão  $M_w/M_n$  é a medida de dispersidade, que corresponde à amplitude da distribuição das massas molares (ABDUL *et al.*, 2012).

Cada unidade D-glicopiranosídica formadora da cadeia de celulose contém três grupos OH reativos, dois secundários (OH-2 e OH-3) e um primário (OH-6). Os grupos OH das extremidades da cadeia de celulose apresentam propriedades químicas diferentes, denominados, terminal redutor e não redutor. A acidez e a tendência à dissociação aumentam na série: OH-6 < OH-3 < OH-2, enquanto que a reatividade relativa dos grupos OH obedece à ordem: OH-6 >> OH-2 > OH-3 (SJÖSTRÖM, 1993).

Os álcoois primários e secundários da celulose reagem da mesma forma que substâncias simples de constituição química similar. Estes grupamentos podem ser rapidamente oxidados, esterificados e/ou convertidos em éteres. Outra característica relevante na reatividade

da celulose diz respeito à acessibilidade dos reagentes aos grupos OH externos (mais facilitada) e internos (menos facilitada) (FENGEL; WEGENER, 1989; SJÖSTRÖM, 1993).

A natureza cristalina da celulose foi primeiramente estabelecida utilizando microscopia óptica com luz polarizada, mas a confirmação desta hipótese só foi possível com o desenvolvimento da difratometria de raios-X (RAMOS, 1992). Cada plano cristalográfico da unidade espacial da celulose está representado no difratograma de raios-X por um pico em um ângulo de difração ( $2\theta$ ) característico. Mesmo havendo vários planos cristalográficos ( $hkl$ ) contribuindo para o padrão de difração da celulose, as reflexões obtidas nos planos  $(101)$ ,  $(101)$  e  $(002)$  são os mais utilizados. Esses planos correspondem aos picos centrados nos ângulos de difração ( $2\theta$  ou ângulo de Bragg) de 14,6; 16,2 e 22,6 graus, respectivamente, quando utilizado como fonte de radiação a linha alfa do cobre ( $\text{CuK}\alpha = 0,154 \text{ nm}$ ). Porém, quando a linha alfa do cobalto ( $\text{CoK}\alpha = 0,179 \text{ nm}$  com filtro de Ni) é utilizada, há um deslocamento homogêneo do difratograma em relação à linha alfa do cobre de aproximadamente +3,5 graus (RAMOS, 1992). Este deslocamento não causa alteração analítica na determinação do índice de cristalinidade, existindo perfeita correspondência entre os perfis obtidos por difração de raios-X em quaisquer destes casos. Em complementação à difração de raios-X, a estrutura cristalina da celulose pode ser também, caracterizada por métodos baseados na absorção de radiação no infravermelho (FENGEL, 1992, 1993) e RMN  $^{13}\text{C}$  no estado sólido (SUGIYAMA *et al.*, 1991; NEWMAN, 1994, 1999).

#### 3.4.1 Celulose Nanofibrilada (CNF)

Antes de qualquer de mais nada há a necessidade de se definir alguns termos comuns utilizados na pesquisa de nanomateriais, estes termos são normatizados pela TAPPI Standards através do capítulo Standard Terms and Their Definition for Cellulose Nanomaterial – WI 3012 (2017). Estes termos estão apresentados a seguir:

Termos de pré-requisito:

*Nanoescala* - faixa de tamanho variando de 1 nm a 100 nm.

*Nanomaterial* - material com qualquer dimensão externa em nanoescala ou superfície em nanoescala.

*Nano-objeto* - material com uma, duas ou três dimensões externas em nanoescala.

*Nanoestrutura* - composição de partes inter-relacionadas, onde uma ou mais partes é uma região em nanoescala.

*Material nanoestruturado* - material com nanoestrutura interna ou superfície em nanoestrutura.

*Agregado* - partículas fortemente ligadas ou fundidas onde a área superficial externa pode ser significativamente menor que a soma da superfície calculada das áreas dos componentes individuais.

*Aglomerado* - coleção de partículas fracamente ligadas ou agregados ou misturas dos dois onde a área superficial externa resultante é semelhante à soma das áreas superficiais os componentes individuais.

*Nanofibra* - nano-objeto com duas dimensões externas semelhantes em nanoescala e terceira dimensão significativamente maior.

Termos de Nanomateriais Celulósicos:

*Nanomaterial de Celulose* - nanomaterial celulósico: são compostos por nanocristais de celulose (CNC), celulose nanofibrilada (CNF), celulose microcristalina (CMC) e microfibrila de celulose (CMF). O termo nanomaterial de celulose é sinônimo de nanocelulose (NC).

*Material nanoestruturado de celulose* - material nanoestruturado celulósico

*Nanofibra de celulose (NFC)* - nanofibras celulósicas.

*Nanocristal de celulose (CNC)* - um tipo de nanofibra de celulose com estrutura cristalina e dimensões de 3 nm a 10 nm em largura e razão aspecto maior que 5. Os nanocristais de celulose são normalmente produzidos por hidrólise ácida, oxidação. O termo nanocristal de celulose (NCC) é sinônimo do termo celulose nanocristalina (CNC). O termo nanowhisaker de celulose tem sido usado para descrever nanocristais de celulose em formas agregadas ou individuais produzidas por hidrólise ácida.

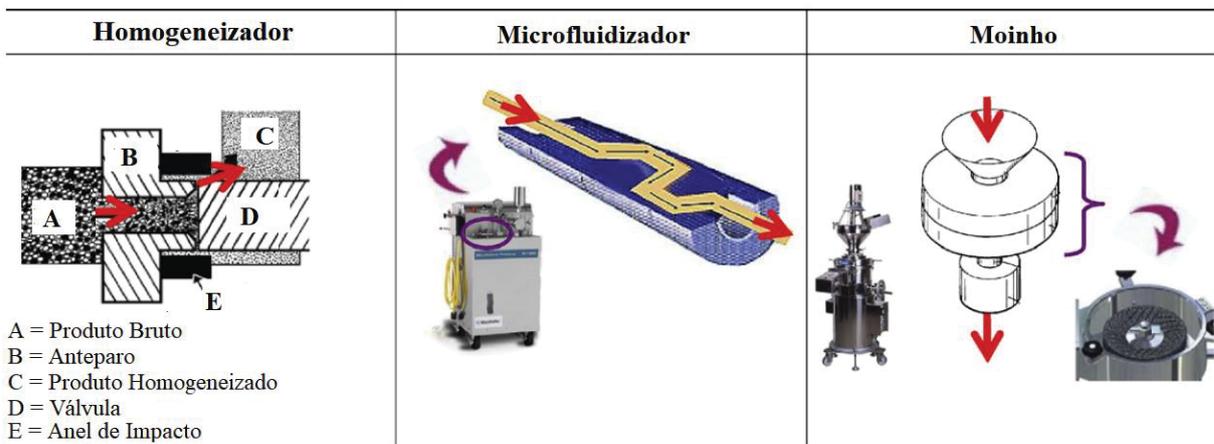
*Nanofibrila de Celulose (CNF)* - um tipo de nanofibra de celulose que contém tanto regiões cristalinas e quanto amorfas, com dimensões de 5-30 nm de largura e razão aspecto geralmente maior que 50, lembrando fibrilas elementares nas paredes celulares das plantas. As nanofibras de celulose são formadas por bactérias ou por tratamento mecânico, quando produzidas por tratamento mecânico de material vegetal geralmente contém hemiceluloses. O termo nanofibrila celulósica (NFC) é sinônimo do termo celulose nanofibrilada, a denominação celulose nanofibrilada (CNF) tem sido usada para descrever o material produzido por tratamento mecânico de materiais lignocelulósicos (TAPPI, 2017).

A FIGURA 09 exemplifica os processos mecânicos de produção dos quais podem ser mencionados a refinação ou processo de homogeneização de alto cisalhamento,

microfluidização e ultrassom, o que resulta em micro e nanofibras celulósicas (ABDUL *et al.*, 2014).

Refinação e homogeneização são realizadas na presença de água e há normalmente a produção de micro/nanofibrilas, fazendo-se passar a suspensão de fibras de celulose, através de um espaço entre o rotor e o extrator, em um aparelho de disco. Sonicação é realizada numa suspensão de fibras a fim de separar os feixes de nanofibrilas na parede da célula da fibra, através de cavitação (IWAMOTO *et al.*, 2007).

**FIGURA 09:** REPRESENTAÇÃO DOS PROCESSOS MECÂNICOS MAIS APLICADOS NA PRODUÇÃO DE CELULOSE NANOFIBRILADA.



FONTE: Adaptado de LAVOINE *et al.*, (2012).

Devido à alta razão de aspecto o uso de nano fibras no desenvolvimento de novos materiais está aumentando em muitos campos (KUMODE *et al.*, 2017) e têm sido estudadas para diferentes aplicações industriais tais como fármacos (VILLANOVA *et al.*, 2011), alimentos dietéticos (OKIYAMA *et al.*, 1993), embalagens e filmes (SYVERUD *et al.*, 2011), papéis especiais (SEHAQUI *et al.*, 2011) e, especialmente, como reforço em matrizes poliméricas (SAMIR; DUFRESNE, 2005). A inter-relação entre a matéria-prima celulósica e a polimérica é essencial para aplicações industriais, bem como para o processamento e a qualidade dos produtos finais (TONOLI *et al.*, 2012). As propriedades geométricas das estruturas nanocelulósicas como forma, comprimento e diâmetro dependem principalmente do processo de extração e da origem da matéria-prima celulósica (SIQUEIRA *et al.*, 2010).

Para os processos químicos são relatadas as hidrólises enzimática com celulasas que produzem nanocelulose e ácida com ácido sulfúrico e/ou ácido clorídrico, com intuito de individualizar os "whiskers" (nanocristais de celulose). O domínio de celulose amorfa entre a

nanocelulose e os "whiskers" é destruído por hidrólise ácida sob um período de tempo e temperatura controlados, mantendo-se os cristais intactos. A hidrólise ácida é seletiva em holocelulose amorfa, resultando em suspensões coloidais de nanocristais de celulose bem definidas (CORRÊA *et al.*, 2010).

### 3.5 PLASTIFICANTES

Plastificantes são aditivos algumas vezes utilizados em materiais poliméricos objetivando melhorar a flexibilidade do material, bem como sua processabilidade. Possuem massa molar menor que a do polímero, comumente são líquidos, ao serem adicionados ao polímero formam uma mistura homogênea, tornam o polímero mais macio, flexível e de mais fácil processamento em relação ao respectivo polímero. Os plastificantes são, essencialmente, solventes não voláteis capazes de interagir com o material polimérico de maneira semelhante aos solventes orgânicos convencionais, aumentando sua mobilidade uma vez que reduzem as ligações secundárias. Sendo assim, segundo os autores, o material final mostra uma temperatura de transição vítrea menor e um volume livre maior que o do polímero sem plastificante (SATYANARAYANA *et al.* 2009, MILES; BRISTON, 1975).

Quanto à afinidade química com o polímero, o plastificante deve apresentar compatibilidade, miscibilidade e permanecer no sistema. A massa molar do plastificante deve ser elevada, mas não maior que a do polímero, para que este não seja evaporado do sistema durante a preparação (RABELLO, 2000). Quando se tem polímeros semicristalinos, o processo de plastificação afeta basicamente as regiões de imperfeições cristalinas e/ou amorfas, de modo que polímeros mais cristalinos apresentam menor afinidade e aceitação de plastificantes (SATYANARAYANA *et al.* 2009).

A plastificação afeta drasticamente as propriedades mecânicas dos polímeros. Geralmente, observa-se diminuição na tensão de ruptura e módulo de elasticidade e aumento no alongamento (WAN; GALEMBECK, 2001). Quando se necessita rigidez e resistência do material, é adequado manter o menor teor possível de plastificante, isto é, adiciona-se o ideal para atingir a flexibilidade e processabilidade esperadas (WAN; GALEMBECK, 2001). Há também, redução na temperatura de fusão, e as propriedades físicas e mecânicas são alteradas em relação ao material puro, sem qualquer tipo de modificação química das macromoléculas.

A resistência e flexibilidade são diretamente afetadas ao acréscimo de plastificantes não aquosos no processamento do material (GURUNATHAN *et al.* 2015). Os plastificantes



resistência mecânica, a dispersibilidade, o poder de adesão, a flexibilidade (MANSUR 2007). A TABELA 01 indica a influência dessas características nas propriedades do PVA.

**TABELA 01: INFLUÊNCIA DO GRAU DE HIDRÓLISE E MASSA MOLAR DO PVA EM SUAS PROPRIEDADES.**

<b>Aumento do Grau de Hidrólise</b>	<b>Aumento da Massa Molar</b>
Diminui a solubilidade	Diminui a solubilidade
Aumenta a resistência à água	Aumenta a resistência à água
Aumenta a adesão em superfícies hidrofílicas	Aumenta a resistência de adesão
Aumenta a viscosidade	Aumenta a viscosidade
Aumenta a resistência à tração	Aumenta a resistência à tração
Diminui o poder de dispersão	Aumenta o poder de dispersão
Diminui a flexibilidade	Diminui a Flexibilidade
Aumenta a cristalinidade	Sem evidências na cristalinidade

FONTE: MANSUR (2007).

Em relação às propriedades mecânicas há na literatura variações de 200 MPa a 1000 MPa para o Módulo de Elasticidade, 1 MPa a 64 MPa para a tensão de tração e 30 a 400% para o alongamento (COSTA; MANSUR 2008; COSTA-JR *et al.*, 2009; SAPALIDIS *et al.*, 2007; MANSUR, 2007; TONG *et al.*, 2007; VARSHNEY, 2007; BAHRAMI *et al.*, 2003; CHIELLINI *et al.*, 2001).

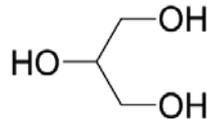
O PVA apresenta-se como revestimento para diversos produtos, tais como farmacêuticos e alimentícios cuja função é manter a liberação controlada de ativos (RODWELL *et al.*, 2003). Nas aplicações médicas é usado em rotas transdérmicas, preparação de géis de secagem rápida no contato com a pele, córnea sintética, engenharia de tecido e cartilagem, hidrogel mucoadesivo para liberação controlada de fármacos (ANSETH *et al.*, 2002; KELLY *et al.*, 2003; KIM; PEPPAS, 2002; PEPPAS; MONGIA, 1997; PEPPAS; SAHLIN, 1996; TRINKAUS-RANDALL; NUGENT, 1998). Pode-se utilizar, também, na forma de filme protetor, bolsas para lavanderia de hospitais, tecidos, esponjas, coberturas, bem como, produtos de higiene. Aplicado na produção de papel, na indústria têxtil como espessante e agente de cobertura. É usado como agente espessante de tinta látex, fixador em cola branca e em misturas adesivas, selador, bem como, componente de argamassas para fixação de peças cerâmicas (MANSUR, 2007; DEMERLIS; SCHONEKER, 2003).

### 3.5.2 Glicerol

O glicerol (1,2,3-propanotriol), apresentado na FIGURA 11, é uma substância atóxica, líquido incolor, viscoso e com sabor adocicado. Suas propriedades moleculares o tornam uma substância altamente higroscópica e solúvel em água e álcool, e também o faz pouco solúvel ou insolúvel em solventes orgânicos menos polares e com ampla gama de aplicação (ARRUDA *et al.*, 2007; BEATRIZ *et al.*, 2011).

O termo glicerol é empregado somente ao composto puro, enquanto o termo glicerina aplica-se a compostos comerciais, diferindo sua composição de acordo com o percentual de glicerol e impurezas (KNOTHE *et al.*, 2006; BEATRIZ *et al.*, 2011).

**FIGURA 11:** REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA PARA A MOLÉCULA DO GLICEROL



FONTE: BEATRIZ *et al.*, 2011.

O glicerol possui uma grande aplicabilidade, podendo ser empregado como aditivo em alimentos por ser considerado substância “GRAS” (*Generally Regarded as Safe* – Geralmente Conhecido como Seguro) pela FDA (*Food and Drug Administration*) dos Estados Unidos. O processo de produção do glicerol exige baixa complexidade tecnológica o que permite seu uso em várias etapas de processos industriais como: na indústria química (como insumo para síntese de resinas, ésteres e plásticos), na indústria farmacêutica (como componentes de cápsulas, medicamentos), em cosméticos (por ser insípido, inodoro, é amplamente utilizado como emoliente e umectante em cremes para a pele), na indústria alimentícia (utilizado na composição de umectantes e conservação de bebidas e alimentos como refrigerantes, balas, bolos (BELTRÃO, 2002; BEATRIZ *et al.*, 2011).

### 3.6 MATERIAIS COMPÓSITOS

A definição de compósito pode ser a de um material multifase que apresenta uma combinação de características que o torna superior a cada uma das fases que o compõe. As propriedades finais do material compósito devem ser melhores que dos seus materiais constituintes, isoladamente (MAZUNDAR, 1991).

Geralmente os compósitos são compostos por duas fases, uma matriz (polímero, cerâmica ou metal) e uma fase dispersa (reforço), este reforço pode ser fibras, partículas. Compósitos obtidos através de matrizes poliméricas são mais comuns e largamente empregados industrialmente. Os compósitos não foram inventados pelos humanos, eles estão distribuídos pela natureza, um bom exemplo é a madeira que é um compósito de fibras de celulose em uma matriz de lignina.

Ultimamente, os plásticos ambientalmente corretos têm cada vez mais chamado a atenção por causa de seu potencial de utilização em substituição aos tradicionais artigos plásticos não degradáveis, decorrentes de fontes fósseis. Neste contexto, o Poli (Álcool Vinílico) - PVA tem sido largamente utilizado em segmentos específicos como na preparação de blendas e compósitos com vários polímeros naturais renováveis. Propriedades reológicas do PVA, especialmente a sua capacidade de produzir filmes de alta resistência e seu caráter hidrofílico, representam melhorias nas propriedades mecânicas e desempenhos dos polímeros naturais quando em mistura (CHIELLINI *et al.*, 2003).

Assim, várias pesquisas são realizadas na caracterização reológica e estrutural de materiais obtidos por mistura com PVA, quer em solução ou em massa fundida, com vários polímeros de origem natural, seja vegetal, animal ou marinha, como celulose, lignina, amido, seda, gelatina, quitina e quitosana.

Atualmente, tem-se dado uma atenção especial à utilização de materiais provenientes de fontes renováveis, tais como subprodutos da agricultura, bem como resíduos de materiais vegetais. Estes materiais, em particular, são utilizados na preparação dos compósitos ambientalmente corretos com o objetivo de reduzir o impacto ambiental negativo causado pela utilização de compostos derivados de petróleo. Desde o início dos anos 1970 há busca por materiais, que podem substituir polímeros sintéticos e não degradáveis.

Uma grande atenção foi voltada à produção de filmes biodegradáveis utilizando resíduos agrícolas, o que eliminaria o custo necessário na remoção no fim do ciclo de vida. Efeitos ambientais maléficos provocados pela queima ou enterramento de plásticos não degradáveis também seriam reduzidos. Filmes baseados em misturas de componentes

celulósicos são preparados por um método de dissolução usando cloreto de lítio em N,N-dimetilacetamida como solvente gerando um material homogêneo (NISHIO; MANLEY 1988). A alta miscibilidade é atribuída à interação por ligação de hidrogênio entre os grupos hidroxila dos dois polímeros (NISHIO *et al.*, 1988). Apesar da caracterização cuidadosa, pouca informação significativa sobre a biodegradabilidade de misturas PVA/celulose está disponível na literatura.

### 3.7 CARGAS OU ADITIVOS

Aditivos são agentes químicos que conferem novas propriedades a um material ou melhoram as já existentes (MURPHY, 1996). Alguns dos aditivos aplicáveis podem ser diluentes, flexibilizantes, extensores, estabilizantes, retardadores de chama, cargas, corantes, pigmentos e plastificantes.

A produção e utilização de cargas inorgânicas em compósitos poliméricos têm sido bastante estudadas, pois estas podem modificar algumas características como, propriedades térmicas, mecânicas, de queima, em materiais compósitos, tornando-as opções promissoras em novas aplicações. Dentre estes materiais, estão os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) que se destacam devido às suas propriedades características, como cargas nanométricas ou nanocargas. Segundo Alexandre; Dubois, (2000) estas cargas inorgânicas de dimensões nanométricas podem ser caracterizadas, de acordo com suas dimensões em:

- (I) As três dimensões em escala nanométrica;
- (II) Apenas duas dimensões em escala nanométrica;
- (III) Somente uma dimensão nanométrica (geralmente a espessura), enquanto

que as outras dimensões permanecem na faixa centenas de nanômetros até a escala micrométrica. As cargas inorgânicas utilizadas neste trabalho pertencem ao terceiro grupo e são denominadas por estruturas lamelares (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000).

As possibilidades de aplicações para compósitos reforçados com nanocargas inorgânicas são bastante diversificadas, dependendo da característica que se busca. Nanopartículas, diferentes entre si por características morfológicas ou propriedades específicas podem ser utilizadas. Entre as cargas nanométricas, comumente, mais utilizadas em compósitos poliméricos, estão os nanotubos de carbono, os óxidos metálicos ( $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $ZnO$ ), os silicatos lamelares e os hidróxidos duplos lamelares (WYPYCH, 2007).

### 3.7.1 Hidróxidos Duplos Lamelares – HDLs

Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) são compostos do tipo Hidrotalcita (argilas aniônicas naturais que contém carbonato intercalado entre as lamelas de hidróxidos duplos de magnésio e alumínio) e possuem estruturas bidimensionais (COSTA *et al.*, 2008; CREPALDI, 1998; RAJAMATHI *et al.*, 2001).

Os hidróxidos duplos lamelares têm sido registrados, por mineralogistas, há algum tempo. Quando naturais, esses minerais estão principalmente associados a rochas metamórficas podendo, também, ocorrer em depósitos salinos, o que indica que temperaturas e pressões elevadas não são necessárias em sua formação (HICKEY *et al.*, 2000). Os HDLs foram sintetizados pela primeira vez em 1933 por Feitknecht, baseado em uma precipitação controlada de soluções aquosas de cátions metálicos com uma solução alcalina (CREPALDI, 1998).

HDLs são compostos que apresentam dois cátions metálicos na lamela e espécies aniônicas no domínio interlamelar neutralizando as cargas. Estes compostos têm fórmula geral:  $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2]^{x+} A_{x/m}^{m-} \cdot nH_2O$  onde  $M^{2+}$  é um metal divalente,  $M^{3+}$  um metal trivalente e  $A^{m-}$  um ânion intercalado com carga  $m^-$ . Os ânions e as moléculas de água localizadas na região interlamelar são arranjados de maneira desordenada, sendo livres para se moverem através da quebra e formação de ligações com as lamelas, como visto na FIGURA 12. A mobilidade dos ânions no domínio interlamelar propicia a substituição destes, por troca iônica em solução, sendo que um grande número de ânions, tanto orgânicos como inorgânicos, podem ocupar este domínio (BECKER *et al.*, 2012; WYPYCH, *et al.* 2008; ZHU *et al.*, 2008; CREPALDI, 1998).

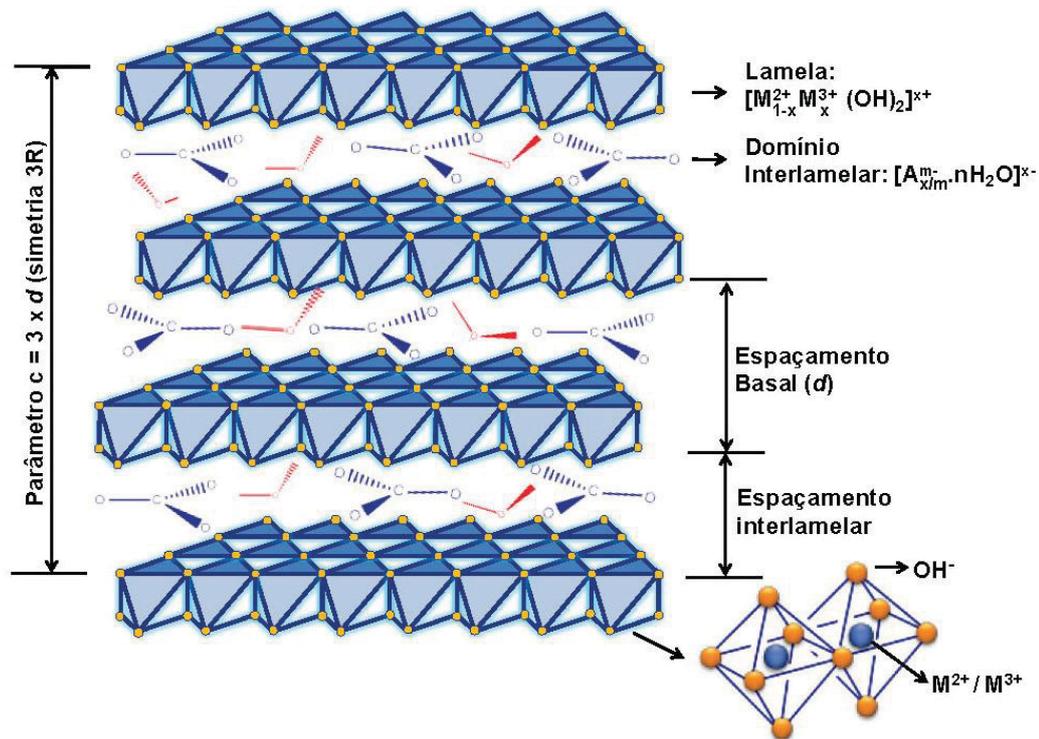
Uma grande variedade de HDLs naturais e sintéticos contendo cátions metálicos é estudada; os cátions bivalentes mais comuns são os de  $Mg^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$  e  $Ca^{+2}$  e os cátions trivalentes são os de  $Al^{+3}$ ,  $Cr^{+3}$ ,  $Mn^{+3}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Co^{+3}$  e  $Ni^{+3}$ . Vários autores empregam as mais variadas combinações de cátions bi e trivalentes na síntese dos HDLs, variando também os métodos de síntese (VACCARI, 1998).

Existem diversas espécies aniônicas que podem contrabalançar a carga positiva da lamela. Sendo o íon carbonato ( $CO_3^{-2}$ ) muito utilizado, pois mesmo utilizando outros íons o material é contaminado devido ao  $CO_2$  presente nas soluções aquosas (BOOKER *et al.*, 1992). Algumas espécies aniônicas são relatadas na literatura e podem ser inorgânicas ou orgânicas como: haletos, oxo-ânions, ânions complexos, polioxo-metalatos, e ânions orgânicos (ROY *et al.*, 1992).

A cristalinidade do HDL depende muito da razão entre os cátions bi e trivalentes ( $M^{+2}/M^{+3}$ ) que pode variar em uma faixa de 1 a 8. Esta razão ( $M^{+2}/M^{+3}$ ) está diretamente relacionada com a densidade de carga na lamela do HDL e, conseqüentemente, às propriedades

de troca iônica. A redução nesta razão (ou aumento da densidade de carga) dificulta a cinética do processo de troca e o aumento da razão diminui a capacidade total de troca aniônica do material (VACCARI, 1998).

**FIGURA 12:** REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES – HDLS.



FONTE: CUNHA *et al.* (2010).

Os HDLs podem proporcionar aplicações das mais variadas dependendo de sua composição, cristalinidade, estabilidade térmica dentre outras propriedades físico-químicas. Entre as aplicações mais exploradas pode-se citar o uso como:

- Fertilizantes de liberação controlada (OLANREWAJU *et al.*, 2000; PARK *et al.*, 2004).
- No armazenamento e liberação controlada de espécies de interesse biológico e terapêutico (CUNHA *et al.*, 2010; SEIDA e NAKANO, 2002).
- Catalisador em reações (BERES *et al.*, 1999; ROY *et al.*, 1992; CORDEIRO 2008).

- Agente de reforço em matrizes poliméricas (MARANGONI,2009).
- Trocadores aniônicos (MANJU *et al.*, 1999).
- Agente de remediação de água e efluentes (BOOKER *et al.*, 1991).
- Adjuvante no processo de branqueamento de polpa celulósica (VON HARTMAN *et al.*, 2014).

Vários métodos de síntese de HDLs são conhecidos e podem ser classificados em direto ou indireto. No método direto o HDL é obtido a partir dos sais ou óxidos dos metais, sendo os mais comuns: a co-precipitação direta, o método sal-óxido, o método sol-gel ou ainda a síntese hidrotérmica, descritos a seguir (HE, 2005):

- *Co- precipitação direta:*

- A pH crescente: método que utiliza a precipitação realizada pela adição de uma solução alcalina contendo o ânion a ser intercalado, sobre a solução de sais ou óxidos dos metais.
- A pH decrescente: é feito através da adição da solução de sais ou óxidos dos cátions sobre a solução alcalina contendo o ânion a ser intercalado.
- A pH constante: neste, a solução de sais ou óxidos, é gotejada sobre a solução de ânions, que se deseja intercalar, simultaneamente a solução de NaOH ou KOH, e o pH é controlado com o auxílio de um pHmetro.

- *Sal-Óxido:*

Este método utiliza a adição lenta de uma solução do sal do cátion trivalente contendo o ânion a ser intercalado sobre uma suspensão do óxido do metal divalente de forma a manter o pH da reação constante, levemente ácido de modo a manter a hidrólise lenta do cátion divalente.

- *Sol-Gel:*

É a reação entre uma solução alcoólica de etóxido de magnésio, dissolvida em HCl, com uma reação de tri-sec-butóxido de alumínio. Essa mistura permanece em refluxo sob agitação até a formação do gel.

- *Síntese Hidrotérmica:*

É uma reação realizada por meio da suspensão dos óxidos dos metais di e trivalentes em água com adição de uma solução do ácido que contenha como base conjugada o ânion a ser intercalado. Preparando-se assim o chamado de precursor, promovendo reações de troca iônica entre o ânion do precursor e o ânion de interesse, este método é conhecido também como método de troca iônica (HE, 2005).

### 3.7.2 Aditivos retardantes de chama

Os aditivos retardantes de chama agem na redução da propagação de uma chama e podem aumentar sua tendência de auto extinção. Dentre estes aditivos destacam-se compostos de antimônio, parafinas cloradas e plastificantes fosfatados e os hidróxidos duplos lamelares (HDLs). Tais aditivos atuam, sobretudo, na etapa de pirólise estabilizando os radicais livres envolvidos na queima, evitando, assim, a alastramento da combustão (RODOLFO JR. *et al.*, 2006).

O hidróxido de alumínio,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , é amplamente utilizado na função de retardante de chama em materiais produzidos em temperaturas abaixo de 250 °C. Sua ação como retardante de chama se dá em temperaturas entre 250 – 300 °C, na qual se decompõe endotermicamente, formando vapor d'água que auxilia no abaixamento da temperatura do material.

Outra explicação para o efeito anti chama desde aditivo é a formação de óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) durante processo de decomposição do  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , e este óxido forma uma espécie de camada protetora na superfície do material, diminuindo a ação do oxigênio na chama e inibindo a troca de calor. Se o  $\text{Al}(\text{OH})_3$  for empregado em grandes quantidades, pode atuar como carga prejudicando características mecânicas do material (TROMBINI, 2004).

Os HDLs contendo Mg possuem propriedades de resistência a chama e geralmente agregam esta característica aos compósitos nos quais estão presentes (BECKER *et al.*, 2012). A adição de HDL a polímeros como o poli cloreto de vinila (PVC), polipropileno (PP) e acrilonitrilabutadieno-estireno (ABS), poli álcool vinílico (PVA), poliestireno (PS) agrega características como melhor estabilidade térmica, melhora a capacidade anti chama, maior estabilidade à radiação ultravioleta e pode conferir mudanças de coloração nos polímeros aos quais são adicionados (BECKER *et al.* 2012; WYPYCH *et al.*, 2009; MARANGONI, *et al.*, 2008).

### 3.8 INFLAMABILIDADE

Conhecer a inflamabilidade dos materiais é muito importante. Quando um material é aquecido, ele progressivamente sofre modificações, físicas e químicas que o levam à decomposição total. Se o material contém aditivos minerais como caulim e dióxido de titânio, sua combustão total produz cinzas, as quais possuem aqueles minerais (MANO, 1991).

De acordo com a composição química do material, sua decomposição térmica pode ser facilitada ou dificultada. Por exemplo, polímeros de fácil combustão, como o nitrato de celulose, sequer permitem a quantificação desta propriedade, pela elevada velocidade de combustão. Polímeros termorrígidos, como resinas fenólicas, possuem menor velocidade de combustão, e por isso são empregadas na produção de componentes elétricos. Via de regra, quando o polímero possui anéis aromáticos e ausência de cadeias parafínicas, em sua composição, tende a haver uma desaceleração de sua inflamabilidade, sem manutenção da chama. A presença de grupamentos éster, na composição polimérica, facilita a liberação de CO<sub>2</sub>, por aquecimento, o que contribui, também para o auto retardamento da chama (MANO, 1991).

Muitos parâmetros e condições influenciam a maneira como os materiais se comportam durante a queima, dentre estes, pode-se citar alguns: composição molecular do material (átomos e arranjo espacial), o estado físico, a forma e dimensões, a posição durante a queima (horizontal ou vertical), fonte de ignição, facilidade de entrar em ignição, a necessidade de oxigênio para combustão, condutividade térmica, propagação da chama, ventilação e condições ambientais, umidade do material, geração de gases na queima do material, temperatura de fusão, temperatura de ignição. Tais fatores explicam o porquê a combustão de plásticos é um assunto complicado e de difícil caracterização (FIRE, 1937).

Os procedimentos para a avaliação da inflamabilidade de plásticos mais comuns, determinam o tempo necessário para a chama percorrer um corpo de prova, sob certas condições, por exemplo, o método ASTM D 2843-16. Outro método bastante usado é proposto pelo Underwriters Laboratories, sob a norma UL 94 V (MANO, 1991).

Diante da demanda crescente do uso de materiais poliméricos na construção civil e também na indústria automotiva, identifica-se a necessidade de estudo das características de inflamabilidade destes materiais, gerando, assim, informações que possam auxiliar na criação de códigos e leis de orientação e controle do uso de materiais poliméricos.

### 3.8.1 Métodos para a avaliação de inflamabilidade

Entender as condições de ignição, manutenção e propagação da chama tem sua importância na elaboração de medidas de contenção e prevenção de incêndios (KANURY, 1977).

#### *I) Índice de oxigênio.*

Uma forma de avaliação da combustão pode ser realizada por meio da determinação do índice de oxigênio (IO), que mede a facilidade com que os materiais poliméricos entram em ignição. O índice de oxigênio indica a quantidade mínima de oxigênio, em uma mistura gasosa, que garante a ignição e manutenção da chama alimentada pela decomposição do material, caracterizando-o, portanto, como combustível. Assim, quanto menor o índice de oxigênio de um material, maior a facilidade de este sofrer ignição.

Duas normas, semelhantes, são descritas para que se faça este ensaio. A norma ASTM G 125-00 “Medida das condições limites para manutenção da combustão de materiais líquidos e sólidos em atmosfera de gás oxidante” observa que durante o teste há o equilíbrio entre o calor liberado pela combustão e o calor perdido para a atmosfera, determinando um tempo de queima. E a norma ASTM D 2863-17a “Medida de concentração mínima de oxigênio para a combustão de material plástico” traz o método para a medida do índice de oxigênio, apresenta padronização e equipamento similares à norma anterior.

#### *II) Pontos de autoignição e de fulgor.*

A norma ASTM D 1929-16 descreve os procedimentos de análise do ponto de autoignição e ponto de fulgor de materiais plásticos. O ponto de fulgor é a temperatura mínima, sob condições específicas, onde gases inflamáveis são liberados em concentrações suficientes para provocar a ignição do material, utilizando uma chama piloto. O ponto de autoignição é a temperatura mínima em que as propriedades de auto aquecimento da amostra provocam sua ignição ou a temperatura mínima em que a ignição da amostra, por si só, é atingida. Este é realizado na ausência de fonte de ignição, e as amostras são colocadas em um forno de ignição, com circulação de ar quente. Os resultados obtidos em ambos os testes representam a menor temperatura em que deve estar o ar circundante, para que o material entre em ignição, nas condições do ensaio. Conseqüentemente, pontos de fulgor e autoignição maiores expressam melhores características de inflamabilidade, ou seja, maior dificuldade para entrar em ignição.

### III) Inflamabilidade.

Ensaio de queima vertical estabelecem o tempo de permanência da chama, ou seja, indicam o tempo de degradação do material, pela temperatura da chama.

Segundo a norma ASTM D 4804 – 14, “Determinação das características de inflamabilidade de materiais poliméricos não rígidos. Quanto menor o tempo de estabilidade da chama, maior é o caráter auto extingüível do material.

O ensaio de queima vertical é também descrito pela norma ASTM D 3801 – 19, e aplica-se à materiais plásticos sólidos. Assim como a avaliação feita pela norma ASTM D 4804, quanto menor o tempo de permanência da chama, maior é o caráter auto extingüível do material.

A organização norte americana *Underwriters Laboratories* é responsável pela normatização de produtos de uso doméstico. As normas estabelecidas por ela tratam das condições de ensaios de diversos testes de inflamabilidade para materiais poliméricos. De acordo com o *Underwriters Laboratories* existem dois programas de pré-seleção para medir as características de inflamabilidade de materiais.

O primeiro indica a tendência do material de extinguir ou de propagar uma chama, após ter sido feita a ignição do material. Este programa é descrito pela UL 94, a norma para inflamabilidade de materiais plásticos.

O segundo programa determina a resistência de materiais plásticos de entrar em ignição, através de uma fonte elétrica de ignição. A resistência dos materiais à ignição e as características de propagação na superfície são descritas pela UL 746A.

Para a realização do ensaio, as amostras são dispostas na posição vertical. Inicialmente a chama é colocada por 10 segundos na extremidade livre.

Após esse tempo remove-se a chama e observa-se sua extinção. Se a chama extinguir, recoloca-se a chama por mais 10 segundos. Se houver permanência da chama na amostra não é possível classificá-la segundo a norma UL 94. Caso a auto sustentação da chama não ocorra, o material é classificado da forma a seguir:

- Classificação V0 – quando a soma dos tempos de duração da chama não for superior a 50 segundos e, a camada de algodão não incendiar por gotejamento do material.
- Classificação V1 - quando a soma dos tempos de combustão não for superior a 250 segundos e sem queima do algodão por gotas ou fagulhas emitidas;
- Classificação V2 - quando a soma dos tempos de combustão não for superior a 250 segundos, mas a camada de algodão incendeia pelo gotejamento do material (Silva, 2006).

### 3.9 FILMES NANOESTRUTURADOS

O termo filme é utilizado para definir uma matéria condensada disposta em camadas inseridas em uma superfície. Os filmes podem ser classificados de acordo com sua espessura em nanométricos (0,1 a 100 nm), micrométricos (0,1 a 100  $\mu\text{m}$ ) e milimétricos (0,1 a 100 mm).

Ao escolher o método de obtenção dos filmes há que se avaliar as características que se pretende obter no material, tais como, composição, tipos de aplicações, espessura e tipo de substrato, restringindo técnicas que podem não ser ideais para tal processo. O preparo de materiais na forma de filme possui vantagens como facilidade de interação, tamanho e propriedades características do material em *bulk*, de acordo com sua estrutura e bidimensionalidade.

#### 3.9.1 Técnicas de preparo de filmes nanoestruturados

Há diversos métodos de obtenção de filmes finos, dentre os quais destacam-se a automontagem ou *Layer-by-layer*, o qual pode ser subdividido em *casting*, *spin-coating* e *dip-coating* e também a eletrodeposição (*electrospinning*). Abaixo são descritos alguns dos processos comumente utilizados na formação de filmes.

A técnica de *casting* é baseada no espalhamento da solução da amostra sobre um substrato (usualmente placa de vidro). Após a evaporação do solvente o filme é formado. A espessura do filme é controlada pelo ajuste da concentração da amostra em solução. A técnica *casting* é muito simples e bastante utilizada na obtenção de filmes poliméricos, em escala de bancada. Não necessita de muita matéria-prima e não gera a degradação do polímero como observado em outras formas de processamento, como por exemplo, os que exigem altas temperaturas e condições severas de cisalhamento (ARAÚJO; PIRES 2013). Porém, aplicando em escala industrial esta técnica é bastante onerosa devido à quantidade de solventes utilizada e ao elevado custo de sua recuperação e também do longo período para a evaporação do solvente na formação do filme (GALDEANO *et al.*, 2014). Esta técnica será a adotada neste trabalho por se mostrar mais simples e de fácil reprodução (SIEMANN, 2005).

A técnica de *Dip-coating* consiste em mergulhar perpendicularmente um substrato em uma solução contendo a substância de interesse e após certo tempo retirá-lo da mesma, esse processo deve ser efetuado com tempo e velocidade controlados e sem vibrações para que haja uma deposição homogênea (CARVALHO; VARELA, 1999).

Na técnica de *Spin-coating* gotas da solução são depositadas sobre o substrato em movimento de rotação. Com a rotação há evaporação dos solventes mais voláteis, o que facilita os processos de hidrólise e condensação causados pela umidade ambiente. Os fatores que influenciam na homogeneidade do filme produzido são a viscosidade da solução, tempo e velocidade de rotação (POPIOLSKI 2011).

Entre estas técnicas, o *electrospinning* vem surgindo de forma rápida como uma técnica simples e segura na produção de nanofibras com morfologia controlável a partir de um grande número de polímeros (BHARDWAJ; KUNDU, 2010; AHMED *et al.*, 2015; FRENOT, 2003; MATSUMOTO; TANIOKA, 2011; VALIZADEH, 2014; RENEKER; CHUN, 1996).

*Electrospinning*, é uma técnica largamente utilizada para a produção de fibras através do uso de forças elétricas na produção de fibras poliméricas cujos diâmetros variam de 2 nm a alguns micrômetros. Utilizando soluções poliméricas, de polímeros naturais ou sintéticos, tem ganhado bastante atenção em pesquisa e aplicação comercial nos últimos anos (AHN *et al.*, 2006; HUNLEY, 2008; LANNUTTI *et al.*, 2007; RENEKER; YARIN, 2008). Esta técnica utiliza formas únicas no preparo de nanofibras naturais e membranas estruturadas com poros controláveis (HE *et al.*, 2005; ZUSSMAN *et al.*, 2003). O processo de *electrospinning* tem recebido bastante atenção, não só por ser versátil na produção de fibras poliméricas variadas, mas também por ser capaz de produzir, de forma consistente, fibras na faixa submicrônica, questão difícil de conseguir a partir de técnicas mecânicas de fiação (HUANG *et al.*, 2003; RENEKER *et al.*, 2000; SCHREUDER-GIBSON *et al.*, 2002; THERON *et al.*, 2005).

### 3.9.2 Filmes Biodegradáveis

Fibras naturais são bastante utilizadas na substituição de fibras artificiais (fibra de vidro e aramida) como reforço e enchimentos na produção de materiais ecologicamente corretos, pois possuem muitas vantagens como: renovável, baixo custo, baixa densidade, baixo consumo de energia, alta resistência específica e módulo, alta atenuação sonora (BEGUM, 2013; SILVA, 2009 e TITA *et al.*, 2002).

Nas últimas duas décadas, muita atenção foi voltada no estudo da produção das fibrilas e como combiná-los com polímeros para fazer nanocompósitos.

A pesquisa sobre nanocompósitos reforçados por celulose nanofibrilada teve crescimento rápido devido ser um material ecologicamente correto e à melhoria da rigidez e/ou resistência (AZIZI *et al.* 2004; ZIMMERMANN *et al.* 2004). Existem duas grandes fabricações de nanocompósitos. Uma delas é a moldagem de filmes usando polímeros solúveis em água ou

solventesolúveis (CHAKRABORTY *et al.*, 2006) e a outra é utilizada a liofilização seguida por processos clássicos de compressão ou extrusão (Hajji *et al.* 1996).

A possibilidade de utilizar filmes compósitos lignocelulósicos na indústria de plástico tem recebido considerável interesse. Aplicações automotivas apresentam forte interesse no uso de fibra natural. Aplicações potenciais de compósitos lignocelulósicos em ferrovias, aviões, sistemas de irrigação, indústrias de móveis, esporte e itens de lazer estão sendo desenvolvidos há décadas (KARNANI *et al.*, 1997 e NARAYAN, 1992). Adicionalmente, as aplicações de biocompósitos reforçados com fibras naturais e/ou biopolímeros têm evoluído significativamente ao longo dos últimos anos por causa das vantagens de processamento como: biodegradabilidade, baixo custo, baixa densidade, alta força específica e natureza renovável. Desta forma, o esforço para desenvolver materiais biocompósitos com melhor desempenho para aplicações globais é um processo contínuo (BEGUN, 2013).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

Foi utilizada polpa celulósica comercial de *Eucalyptus* spp., branqueada (*Kappa* 3,0), cedida pela empresa Klabin Monte Alegre.

O Poli (Álcool Vinílico) com Grau de Hidrólise entre 90 e 95%, foi doado pela empresa Atias Química.

Hidróxido Duplo Lamelar (Mg-Al-CO<sub>3</sub>), sintetizado em Laboratório.

### 4.2 MÉTODOS

#### 4.2.1 Preparo dos materiais

##### *CNF - Processo Mecânico de preparação*

O material celulósico foi tratado em processo mecânico de desfibrilação em um moinho *Super Masscolloider Masuko Sangyo* (MKCA6-3; Masuko Sangyo Co., Ltd.), pertencente ao Laboratório de Anatomia e Qualidade da Madeira e localizado no Laboratório de Polpa e Papel, Setor de Ciências Agrárias, da Universidade Federal do Paraná - UFPR. As amostras de material celulósico foram suspensas em água destilada na concentração 1% (m/m) base massa seca (IWAMOTO *et al.*, 2008).

O moinho desfibrilador *Super Masscolloider Masuko Sangyo* consiste em duas pedras de desfibrilação com um diâmetro de 150 mm, sendo a pedra inferior rotatória e a superior estacionária. A separação das microfibrilas da parede das fibras ocorre no moinho desfibrilador por meio de um processo mecânico de compressão e forças de cisalhamento geradas quando a polpa passa através da abertura entre as pedras. A distância entre os discos foi ajustada em cerca de 0,1 mm (NAKAGAITO; YANO 2005; STELTE; SANADI 2009). Além da regulagem das distâncias, o moinho desfibrilador também permite o controle da frequência que pode ser de até 3000 rpm.

Nesta pesquisa foi utilizada frequência de 1500 rpm conforme sugerido por alguns autores (IWAMOTO *et al.*, 2008; IFUKU *et al.*, 2009, 2010; POTULSKI *et al.*, 2014; ABE; YANO, 2011; HASSAN *et al.*, 2011).

A polpa, com consistência de 1%, foi passada 10 vezes pelo moinho e alíquotas do material foram retiradas com 1, 3, 5, 8 e 10 passagens, para avaliar a variação do índice de cristalinidade, viscosidade e grau de polimerização da polpa com o decorrer do processo de

fibrilação. O material obtido após as 10 passagens foi denominado celulose nanofibrilada – CNF e utilizado na preparação dos filmes. O material obtido após 10 passagens pelo moinho foi diluído a uma concentração de 0,5%. Misturas deste material com PVA e HDL foram feitas, filmes foram formados, objetivando avaliar a influência da adição destes à CNF.

#### *HDLs - Método da precipitação homogênea utilizando a hidrólise da ureia*

O trabalho exposto por Ogawa; Kaiho (2002) apresenta a síntese de partículas monodispersas de um HDL, cuja fórmula é  $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)16.4H_2O$  (hidrotalcita), por precipitação homogênea a partir de soluções aquosas na presença de ureia. A solução de ureia libera ânions hidroxila ( $OH^-$ ) e carbonato ( $CO_3^{2-}$ ) quando aquecida. Com isso, o “método da ureia” mostra-se uma técnica apropriada para a síntese de hidrotalcitas, pois os íons liberados, na hidrólise da ureia, fazem parte deste hidróxido duplo lamelar.

Soluções aquosas de ureia, de cloreto de magnésio e de cloreto de alumínio foram misturadas numa razão molar de 4:1:10 de Mg/Al/ureia, respectivamente, com agitação magnética à temperatura ambiente. Depois de homogeneizada, a solução foi transferida para um reator e este sistema foi aquecido até 90°C, por 24h. Após este tempo foi mantido a 60°C, sem agitação por mais 24h e após este tempo resfriado à temperatura ambiente. O sólido precipitado (branco, cristalino) foi separado por centrifugação, coletado e lavado com água deionizada e seco em estufa a 60°C, posteriormente foi caracterizado.

#### *Filmes – Preparo por Casting*

A técnica de *casting* é baseada no espalhamento da solução da amostra sobre um substrato (placa de poliestireno). Após a evaporação do solvente o filme foi formado. A espessura do filme foi controlada pelo ajuste da concentração da amostra em solução. Esta técnica foi a adotada neste trabalho por se mostrar simples e de fácil reprodução (POPIOLSKI, 2011).

A suspensão de CNF com consistência de 1,0%, após 10 passagens pelo moinho, foi diluída até a concentração de 0,5% em massa. Filmes contendo CNF/PVA, com adição de 2%, 5% e 10% de PVA e CNF/HDL, com adição de 2%, 5% e 10% de HDL, foram preparados pelo método de *casting* e algumas de suas características foram avaliadas. Esta diluição foi realizada com o intuito de se verificar a influência dos aditivos PVA e HDL nas propriedades dos filmes de CNF pura.

Outra parte da amostra de CNF foi mantida na concentração original e filmes das misturas CNF 1% e PVA a 2%, 5%, 10 e 20% foram formados. Foram também, formados filmes com a mistura de CNF 1%, PVA 10% e 20% juntamente com HDL 0,5%, 1,0% e 2,0%, com a finalidade de testar a possibilidade deste material ter maior resistência à chama que o material sem a adição do HDL. Após o preparo das misturas nas composições a serem utilizadas os filmes foram preparados pelo método de *casting*, vertendo a suspensão filmogênica em placas de petri de poliestireno com 12 cm de diâmetro, as placas com o material foram levados à estufa em temperatura de 35 e circulação de ar, por 24 horas. Após secos os filmes foram retirados das placas e suas características morfológicas, químicas, físicas, mecânicas e antichama foram avaliadas com o intuito de verificar a interferência dos aditivos nas propriedades da CNF.

A Tabela 02 apresenta a identificação e composição dos filmes preparados para utilização neste estudo.

**TABELA 02:** COMPOSIÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DOS FILMES PRODUZIDOS A PARTIR DAS MISTURAS

Identificação	Consistência da CNF	PVA (% m/m)	HDL (% m/m)
CNF0,5	0,5	0	0
CNF0,5_PVA2	0,5	2	0
CNF0,5_PVA5	0,5	5	0
CNF0,5_PVA10	0,5	10	0
CNF0,5_HDL2	0,5	0	2
CNF0,5_HDL5	0,5	0	5
CNF0,5_HDL10	0,5	0	10
CNF1	1	0	0
CNF1_PVA2	1	2	0
CNF1_PVA5	1	5	0
CNF1_PVA10	1	10	0
CNF1_PVA20	1	20	0
CNF1_PVA10_HDL0,5	1	10	0,5
CNF1_PVA10_HDL1	1	10	1
CNF1_PVA10_HDL2	1	10	2
CNF1_PVA20_HDL0,5	1	20	0,5
CNF1_PVA20_HDL1	1	20	1
CNF1_PVA20_HDL2	1	20	2

FONTE: A autora (2019)

CNF = Celulose Nanofibrilada; PVA = Poli (Álcool Vinílico); HDL = Hidróxido Duplo Lamelar; (% m/m) = Porcentagem de Adição em massa relativa à massa seca de CNF.

#### 4.2.2 Análise e caracterização

##### *Análises Térmicas (TGA / DTA)*

Foi utilizado um termoanalisador Setaram Setsys Evolution TGA-DTA/DSC 1500, pertencente ao Laboratório de Anatomia e Qualidade da Madeira, localizado no Laboratório Biofix, Departamento de Ciências Florestais, Setor de Ciências Agrárias, da UFPR, onde o cadinho utilizado é de Alumina. Para a análise primeiramente queima-se somente o cadinho, nas mesmas condições de análise, para gerar o branco. Após a calcinação do cadinho para o branco, coloca-se a amostra e as condições de análise são: temperatura constante a 30 °C por 10 min (estabilização), aquecimento de 30 °C a 650 °C a uma taxa de 10°C/min (termoanálise) e resfriamento de 650 °C até 30 °C a uma taxa de 30°C/min. (finalização). Os dados de perda de massa (termograma) são adquiridos na etapa de termoanálise, tudo isso a um fluxo de Argônio de 20mL/min.

##### *Difratometria de Raios X*

Para determinação da estrutura cristalina, foi utilizado o difratômetro de Raios X, da Shimadzu modelo XRD-7000, juntamente com software *XRD-6100/7000 v 5.0*, localizado no Laboratório de Óptica de Raios-X e Instrumentação no Departamento de Física, Setor de Exatas, da UFPR. Foi adotada velocidade de varredura de 1°/min variando de 3 a 45°, utilizando radiação de Cu-K $\alpha$  com comprimento de onda de 0,15418 nm e voltagem de 40 kV com corrente de 20 mA. Na determinação dos índices de cristalinidade, utilizou-se o método sugerido por Segal *et al.* (1959). Com este método o percentual de celulose cristalina é determinado pela diferença entre a intensidade do pico cristalino (*I002*) e a intensidade do pico amorfo (*Iam*), dividido pela intensidade do pico cristalino (*I002*), multiplicado por 100 para achar o IC em %, de acordo com a Equação 01.

$$ICr = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} * 100 \quad (01)$$

Onde: *ICr* = índice de cristalinidade; *Iam* = intensidade de difração amorfa; *I002* = intensidade do pico cristalino.

### *Espectroscopia no Infravermelho Médio (FTIR)*

Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi realizada em um espectrômetro Bruker, modelo Tensor 37, localizado no Laboratório de Anatomia e Qualidade da Madeira, Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal, Setor de Ciências Agrárias, da UFPR, os filmes foram utilizados diretamente no suporte, com as medições realizadas entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , usando o modo de transmissão, com acumulação de 64 varreduras e resolução nominal de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

### *Viscosidade e Grau de Polimerização*

A viscosidade relaciona o Grau de Polimerização (GP) das cadeias ao nível da degradação da celulose devido ao processamento mecânico de desfibrilação. A determinação da viscosidade e do GP da polpa e das suspensões de nanocelulose seguiu a Norma ASTM D-4243 (2016). Foi utilizado como solvente uma solução a 1% de etileno diamina cúprica (EDC) e a medição em Viscosímetro Capilar N° 200, de acordo com a mesma norma. Foram utilizadas duas amostras de cada uma das etapas de processamento da celulose, (0, 1, 3, 5, 8 e 10) passagens pelo moinho, na avaliação do efeito mecânico sobre a viscosidade e GP da amostra.

A viscosidade específica ( $\eta_s$ ) é transformada em viscosidade intrínseca pela equação de Martin (EQUAÇÃO 02) e para a transformação dos dados de viscosidade intrínseca em grau de polimerização viscosimétrico, foi utilizado o modelo de Mark-Howink-Sakurada, conforme a Equação 03,

$$\eta_s = [\eta] \cdot c \cdot 10^{k[\eta]c} \text{ (Equação 02)}$$

Onde:  $\eta_s$  = viscosidade específica,  $[\eta]$  = viscosidade intrínseca,  $c$  = concentração de celulose (base seca) na amostra,  $k$  = constante cujo valor é 0,14.

$$[\eta] = k(\text{GP}v)^\alpha \text{ (Equação 03)}$$

Onde:  $[\eta]$  = viscosidade intrínseca,  $k$  e  $\alpha$  = constantes que dependem do sistema solvente/polímero. A norma ASTM D-4243, (2009) recomenda a utilização de  $\alpha = 1$  e  $k = 7,5 \times 10^{-3}$  para o sistema celulose Kraft em etileno diamina cúprica.

### *Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)*

Para visualização das estruturas e dimensões da CNF foi utilizado Microscópio Eletrônico de Transmissão modelo Jeol JEM 1200EXII *Electron Microscope* (600 mil X), localizado no Centro de Microscopia Eletrônica, Setor de Ciências Biológicas, da UFPR. A microscopia eletrônica permite estudos mais localizados na escala nanométrica. As suspensões nanocelulósicas foram diluídas até 0,03%, em água destilada e duas gotas foram depositadas na superfície da tela destinada à observação no microscópio eletrônico de transmissão. Esta tela é feita em cobre e revestida com filme de Parlódio, possui 200 mesh de abertura da trama. As amostras foram deixadas à temperatura ambiente para evaporação do solvente e secagem formando um filme de CNF para análise.

### *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

Objetivando a visualização da morfologia das fibras utilizou-se o Microscópio Eletrônico de Varredura FEI - Quanta 450 FEG, localizado no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná. Para obtenção das imagens foram utilizadas as fibras originais, o HDL, as nanofibras, bem como os filmes produzidos, de acordo com método descrito no item 4.2.1 “*Filmes – Preparo por Casting*”. Esta técnica mapeia as superfícies com altas resoluções e permite a obtenção de sua fotomicrografia.

### *Microscopia de Força Atômica (AFM)*

Dispersões aquosas da CNF foram diluídas para  $125 \mu\text{g.mL}^{-1}$  e revestidas por spin em uma superfície de mica recém-clivada e fotografadas em ar pelo modo de rosqueamento, como descrito abaixo.

As imagens de AFM foram obtidas com um microscópio Agilent 5500 (Agilent Technologies, Santa Clara, Califórnia, EUA) usando pontas de silicone Tap190Al-G-02 com uma constante de mola nominal de  $5,0 \text{ Nm}^{-1}$  e uma ressonância frequência de  $\sim 160 \text{ kHz}$ . As áreas de varredura foram  $5,0 \mu\text{m} \times 5,0 \mu\text{m}$ . As imagens foram adquiridas usando o software Pico Image (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, EUA) e foram processadas com o software Gwyddion (Czech Metrology Institute).

### *Espectrometria no Visível - Brilho ISO*

Para examinar o brilho dos filmes, estes foram analisados quanto à reflectância de luz na faixa de 400 nm a 750 nm. Os filmes foram cortados e levados para leitura, por reflectância, em um espectrofotômetro Konica Minolta CM-5. De acordo com o manual do equipamento, este instrumento utiliza lâmpada de Xenônio, a geometria di:8°/de:8° conforme a norma CIE N°. 15, ASTM E1164, DIN 5033 Parte 7, ISO 7724/1 e JIS Z 8722-1982 (iluminação difusa, ângulo de visualização de 8°) e oferece medição com comutação automática SCI (componente especular incluso, reflectância total) e SCE (componente especular excluído, reflectância).

### *Análise Mecânica*

A análise mecânica é capaz de fornecer informações a respeito do comportamento viscoelástico do sistema, desmembrando o módulo em duas componentes: a contribuição elástica e a viscosa. Esta técnica tem como um dos principais objetivos o de relacionar as propriedades macroscópicas, tais como as propriedades mecânicas, às relaxações moleculares associadas às mudanças conformacionais e às deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares. Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina de ensaios universal Emic DL2000, Célula Trd 20, velocidade de afastamento das garras foi de 12,5 mm/min, seguindo a norma ASTM D882 (2018).

De cada material foram retirados seis corpos de prova com dimensões de 130 mm comprimento, 15 mm de largura e área de 0,002 cm<sup>2</sup>, a espessura dos corpos de prova variou de acordo com a composição do material e está apresentada na Tabela 04.

O índice de tração (IT) foi calculado pela relação entre a resistência à tração (RT), expressa em *kilonewtons* por metro e a gramatura do corpo-de-prova (G), em gramas por metro quadrado (g/m<sup>2</sup>). O índice de tração é dado em *newtons* metro por grama (N.m/g). Este procedimento seguiu as recomendações da Norma ABTCP P7:1994 – “*Determinação das propriedades de tração – Método da velocidade constante de carga*”. O cálculo de Índice de Tração foi feito de acordo Equação 04.

$$IT = \frac{RT}{G} * 10^3 \quad (\text{Equação 04})$$

Onde: IT = Índice de Tração (N.m/g); RT = Resistência à Tração (kN/m); G = Gramatura (g/m<sup>2</sup>)

### *Ângulo de Contato - Molhabilidade*

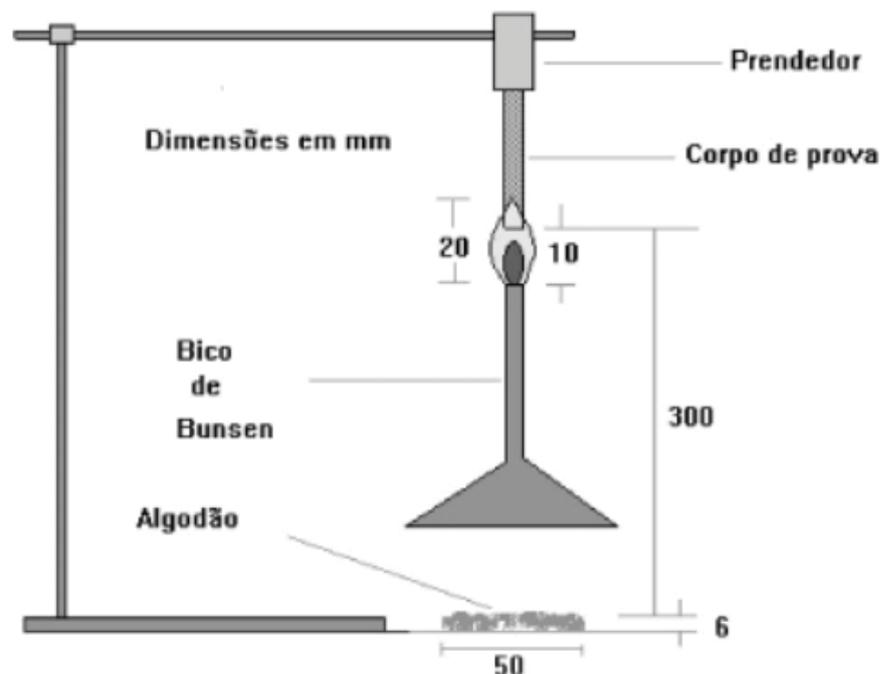
Os parâmetros de molhabilidade foram avaliados através da técnica de ângulo de contato aparente – AC, em goniômetro Modelo Krüss DSA25 (Krüss GmbH, Alemanha), foi utilizado o método de gota séssil para o ensaio. Este equipamento está disponível no Laboratório de Anatomia e Qualidade da Madeira, da UFPR. Os ensaios foram realizados adicionando cinco gotas de 5  $\mu$ L, de água deionizada (tensão superficial de 72,8 mN/m) na superfície da amostra dos filmes. O CA aparente foi avaliado nos tempos de 5s e 30 s após a deposição da gota na superfície das amostras. O ensaio foi feito em triplicata.

### *Teste de inflamabilidade*

#### *Ensaio de propagação de chama – UL94*

Foram preparadas amostras, dos filmes em estudo, para a realização dos ensaios de propagação de chama UL (“Underwriter’s Laboratory”) 94, segundo a norma UL94. A FIGURA 13 representa esquematicamente o aparato usado para o ensaio de inflamabilidade vertical.

**FIGURA 13:** ILUSTRAÇÃO DO MODELO ESQUEMÁTICO PARA O ENSAIO DE INFLAMABILIDADE.



FONTE: GALLO, AGNELLI, 1998.

Para a realização do ensaio, as amostras, com comprimento 150 mm, são marcados 6 mm da extremidade de fixação, da amostra, dispondo-a na posição vertical. Na outra extremidade são marcados 10 mm, que ficarão em contato com a chama durante a realização do ensaio. Inicialmente a chama é colocada por 10 segundos na extremidade livre, com a marcação de 10 mm.

Após esse tempo remove-se a chama e observa-se sua extinção. Se a chama extinguir, recoloca-se a chama por mais 10 segundos. Se houver permanência da chama na amostra não é possível classificá-la segundo a norma UL 94. Caso a auto sustentação da chama não ocorra, o material é classificado da forma a seguir:

- Classificação V0 – quando a soma dos tempos de duração da chama não for superior a 50 segundos e, a camada de algodão não incendiar por gotejamento do material.
- Classificação V1 - quando a soma dos tempos de combustão não for superior a 250 segundos e sem queima do algodão por gotas ou fagulhas emitidas;
- Classificação V2 - quando a soma dos tempos de combustão não for superior a 250 segundos, mas a camada de algodão incendeia pelo gotejamento do material (Silva, 2006).

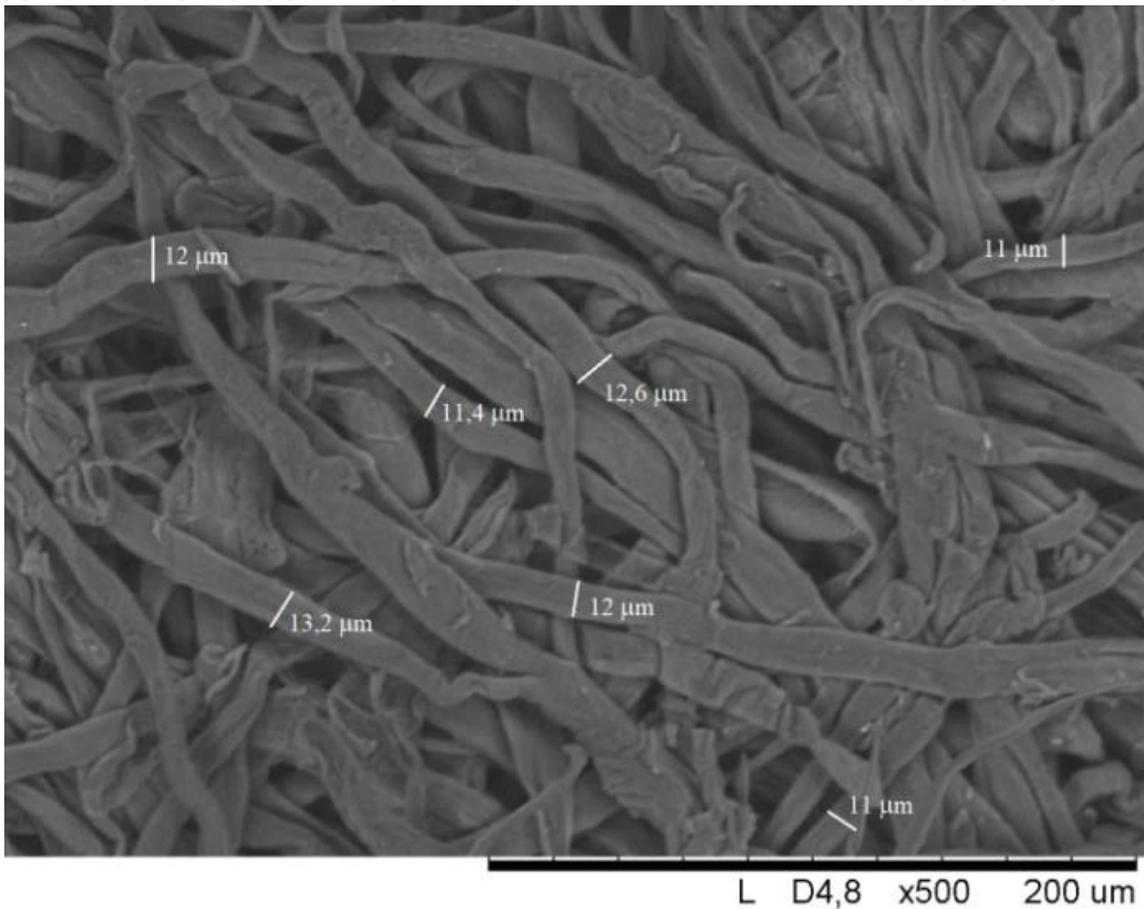
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

#### 5.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Na FIGURA 14 está apresentada a fotomicrografia da amostra de celulose original, obtida com a utilização da técnica de microscopia eletrônica de varredura. Na imagem é possível observar detalhes como dimensões e distribuição das fibras celulósicas. A amostra apresenta distribuição homogênea, as fibras possuem largura em torno de 12  $\mu\text{m}$  e características de acordo com o encontrado na literatura (GONÇALEZ *et al.*, 2014; CHAKRABORTY, 2012).

FIGURA 14: FOTOMICROGRAFIA OBTIDA POR MEV PARA A FIBRA DE CELULOSE ORIGINAL.

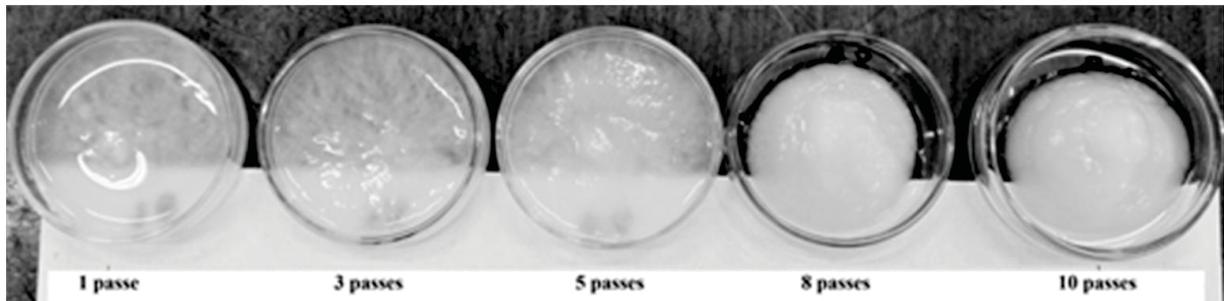


FONTE: A autora (2019).

### 5.1.2 Aparência Física

Após o processamento mecânico pelo moinho a amostra de celulose apresentou modificação perceptível em sua aparência, devido à fibrilação. A FIGURA 15 ilustra a variação da aparência da amostra, de acordo com o número de passagens das fibras pelo moinho. A homogeneidade do material aumenta com o aumento no número de passagens pelo moinho. Quanto maior o processo de desfibrilação, melhor é a capacidade de interação fibrila/água, por meio de interações de hidrogênio. As amostras foram retiradas com 1, 3, 5, 8 e 10 passagens pelo moinho e estão na mesma concentração (1,0%).

**FIGURA 15:** APARÊNCIA DA CELULOSE APÓS PASSAGENS AS CONSECUTIVAS PELO MOINHO.



FONTE: A autora (2019).

O processo de desfibrilação pode ser explicado por quatro fenômenos associados (COUTTS 2005): I) fibrilação interna (FI) ou desagregação do feixe de fibras, provocando aumento da flexibilidade das fibras e inchamento; II) fibrilação externa (FE) fibrilação parcial; III) liberação das fibrilas, geração da CNF; IV) alteração dimensional da fibra (diminuição no comprimento) e comprometimento de suas propriedades mecânicas.

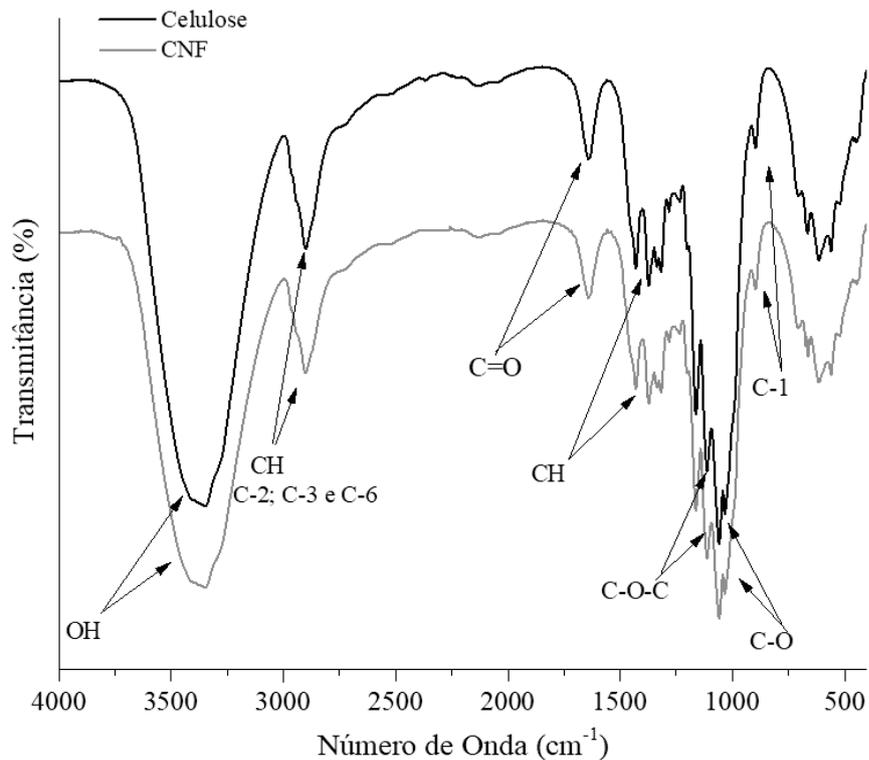
### 5.1.3 Análise por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR

Os espectros de FTIR da celulose original e da celulose nanofibrilada estão apresentados na FIGURA 16.

Foram feitas as atribuições características à celulose: a banda intensa e alargada, na região de  $3500\text{ cm}^{-1}$  a  $3400\text{ cm}^{-1}$ , corresponde à absorção de grupamentos OH; o sinal próximo a  $2900\text{ cm}^{-1}$  representa os estiramentos simétricos das ligações C-H, originários dos grupamentos H-C-OH (carbonos C-2 e C-3) e CH<sub>2</sub>OH (carbono C-6) da celulose; a banda na região de  $1640\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à presença de carbonilas conjugadas, provavelmente oriundas de oxidação de carboidratos durante o processo de branqueamento (AQUINO, 1997).

As bandas centradas em torno de  $1430\text{ cm}^{-1}$  e  $1370\text{ cm}^{-1}$  são devidas à deformação angular de C-H da cadeia carbônica; absorções na região  $1330\text{ cm}^{-1}$  e  $1320\text{ cm}^{-1}$  correspondem às vibrações angulares de OH de álcoois primários e secundários; as bandas localizadas nas regiões de  $1165\text{ cm}^{-1}$  e  $1110\text{ cm}^{-1}$  são devidas às deformações axiais assimétricas de C-O-C, as bandas entre  $1050\text{ cm}^{-1}$  e  $1030\text{ cm}^{-1}$  correspondem às deformações axiais de C-O em álcoois primários e secundários; e, finalmente, a deformação em  $896\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao carbono anomérico (C-1) da anidroglicose.

**FIGURA 16:** ESPECTRO FTIR DAS FIBRAS DE CELULOSE ANTES E APÓS 10 PASSAGENS PELO MOINHO



FONTE: A autora (2019).

Como observado em ambos os espectros, as amostras se comportam da mesma maneira, indicando que o processo de nanofibrilação da celulose não promove mudança em sua cadeia carbônica, permanecendo com a mesma estrutura supramolecular mesmo após a etapa de nanofibrilação.

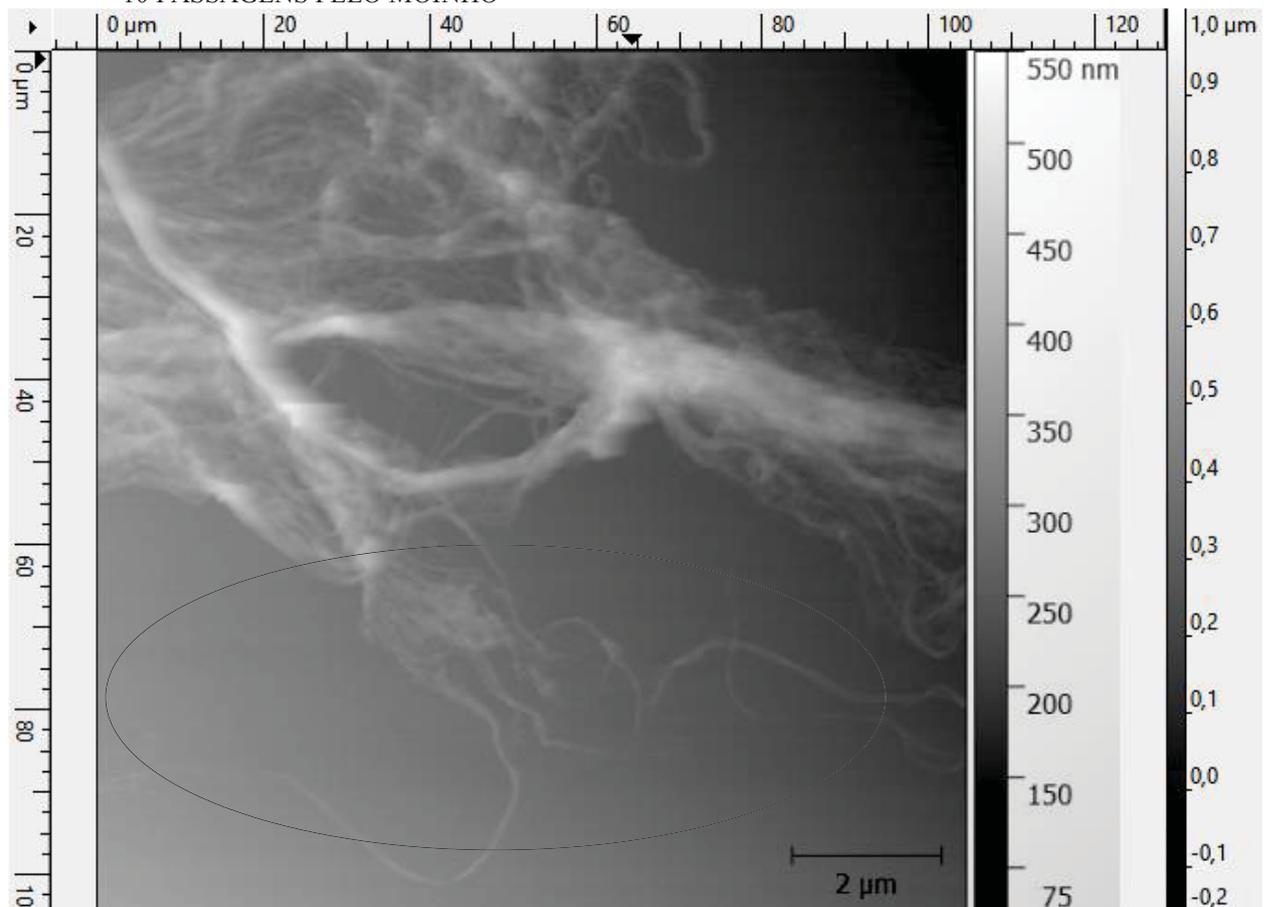
#### 5.1.4 Microscopia de Força Atômica – AFM

A técnica de microscopia por força atômica fornece informações sobre a topografia exata das nanoestruturas. À medida que ocorre a varredura da amostra pela ponta do sensor, vales e picos são definidos em função da forma e organização da nanocelulose.

As imagens obtidas por microscopia de força atômica auxiliam na avaliação do material, mostrando propriedades da celulose nanofibrilada, como diâmetros em escala nanométrica e comprimentos variados, formação de uma trama nanoestruturada, diferenciando-as das fibras virgens.

A micrografia por MFA das fibras após o processo mecânico de desfibrilação (FIGURA 17) apresenta o mesmo comportamento descrito pelos demais pesquisadores, mostrando a estrutura tridimensional deste material, indicando a espessura da nanofibra.

**FIGURA 17:** FOTOMICROGRAFIA DA ANÁLISE POR AFM, DA CELULOSE NANOFIBRILADA, APÓS 10 PASSAGENS PELO MOINHO



FONTE: A autora (2019).  
AUMENTO 2000 VEZES, ESCALA 2 µm.

Na região da nanofibrila (evidenciada pelo círculo) verifica-se que a espessura está na ordem de nanômetros, o que é esperado uma vez que o processo mecânico faz com que a fibra diminua dimensões em sua espessura e não em comprimento.

Pesquisadores como Yano e Nakagaito (2004) e Damasio (2015), observaram que a desfibrilação, ocorrida nas camadas externas, da parede celular, expõe as camadas mais internas, reduzindo a dimensão das fibras, elevando a área de contato e sua potencialidade de ligações e gerando uma rede nanoestruturada. A unidade de glucose possui três grupos hidroxílicos ligados aos carbonos 2, 3 e 6, sendo responsáveis pelas interações intermoleculares na celulose. E a partir destas interações, novas estruturas podem ser constituídas (HABIBI *et al.*, 2007).

Ainda de acordo com a FIGURA 17, fica evidenciado que a ação do processo mecânico sobre a fibra virgem causou sua desfibrilação, promoveu alterações nas fibras, diminuindo suas dimensões o que acarretou na formação das nanofibras de celulose, como observado por Coutts (2005).

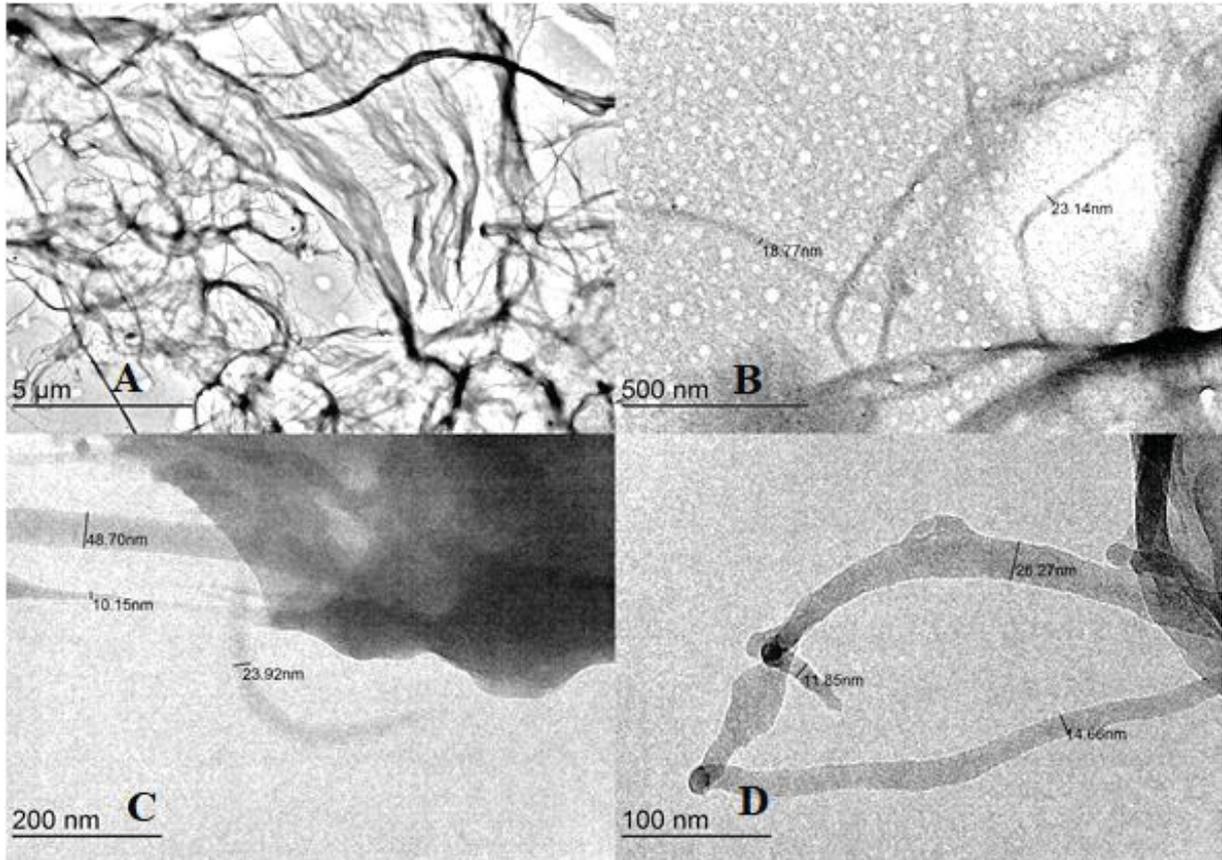
#### 5.1.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão mapeia superfícies com alta resolução e permite registro destas superfícies através de micrografias. Devido à sua alta resolução fornece resultados quanto suas dimensões nanométricas dos materiais por ela avaliados.

Na FIGURA 18, observa-se que o processo mecânico de micro moagem, sobre a polpa celulósica, após 10 passagens pelo moinho, expõe a celulose nanofibrilada devido ao efeito de fibrilação da parede celular, reduzindo seu diâmetro como estudado por Coutts (2005).

Por definição celulose naofibrilada é um tipo de nanofibra de celulósica que contém tanto regiões cristalinas quanto amorfas, com largura de 5-30 nm e razão aspecto geralmente maior que 50 (TAPPI, 2017). De acordo com as Figura 18 B-D, foi possível realizar a medição da espessura de algumas nanofibras, onde pode-se verificar que varia entre 10 e 48 nm, ficando em média de 21,7 nm. Após esta observação conclui-se que o processo de desfibrilação mecânica propiciou a obtenção de celulose nanofibrilada, o que é corroborado por diversos autores (CHAKRABORTY *et al.*, 2006; TORVINEN *et al.*, 2011; CHINGA-CARRASCO, 2011; SEHAQUI *et al.*, 2011).

**FIGURA 18:** MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MET PARA A CNF APÓS 10 PASSAGENS PELO MOINHO



FONTE: A autora (2019).

A) Vista geral da amostra com aumento de 1500 vezes; b) ampliação da imagem em 3000 vezes; c) ampliação da imagem em 30000 vezes e d) ampliação da imagem em 60000 vezes.

A ação mecânica sobre as fibras celulósicas causa diminuição de sua espessura. Segundo alguns estudos, o processamento mecânico de desfibrilação causa mudanças irreversíveis nas fibras como, por exemplo, a redução na cristalinidade e viscosidade, decorrentes da fibrilação interna e externa, reduzindo a dimensão das fibras, o que facilita a formação de interações inter e intrafibrilares, construindo uma rede nanoestruturada (HAI *et al.* 2013; YANO; NAKAGAITO, 2004 e DAMASIO, 2015).

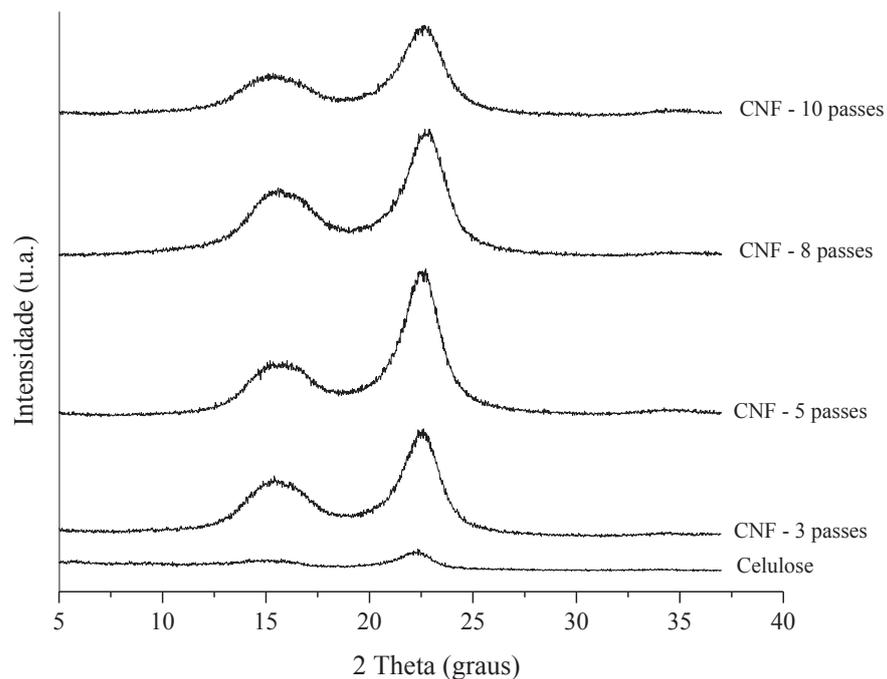
#### 5.1.6 Difratomia de Raios X – DRX

A partir da análise por difratometria de Raios X, é possível observar, a variação na cristalinidade do material antes e após a passagem pelo moinho Massuko.

O difratograma de Raios X da celulose, de qualquer origem, apresenta um pico na região  $2\theta$  de  $15^\circ$  (pouco intenso) e outro mais intenso na região  $2\theta$  de  $22^\circ$ , como observado na FIGURA 19, que representa os planos cristalinos para as fibras celulósicas e para a celulose nanofibrilada, respectivamente.

A difratometria de raios X pode ser utilizada na determinação do índice de cristalinidade (ICr) das fibras celulósicas. Utilizando-se difratometria de raios X de acordo com Segal *et al.*, (1959), foi possível fazer o cálculo do índice de cristalinidade da celulose antes e após o processo mecânico. Este cálculo é um processo empírico que usa medidas de intensidade de interferência no plano cristalino 002 ( $2\theta = 22^\circ$ ) e o espalhamento amorfo em  $2\theta = 18^\circ$ .

**FIGURA 19:** PERFIL DO DIFRATOGRAMA DA CELULOSE E DA CNF EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE PASSAGENS NO MOINHO.



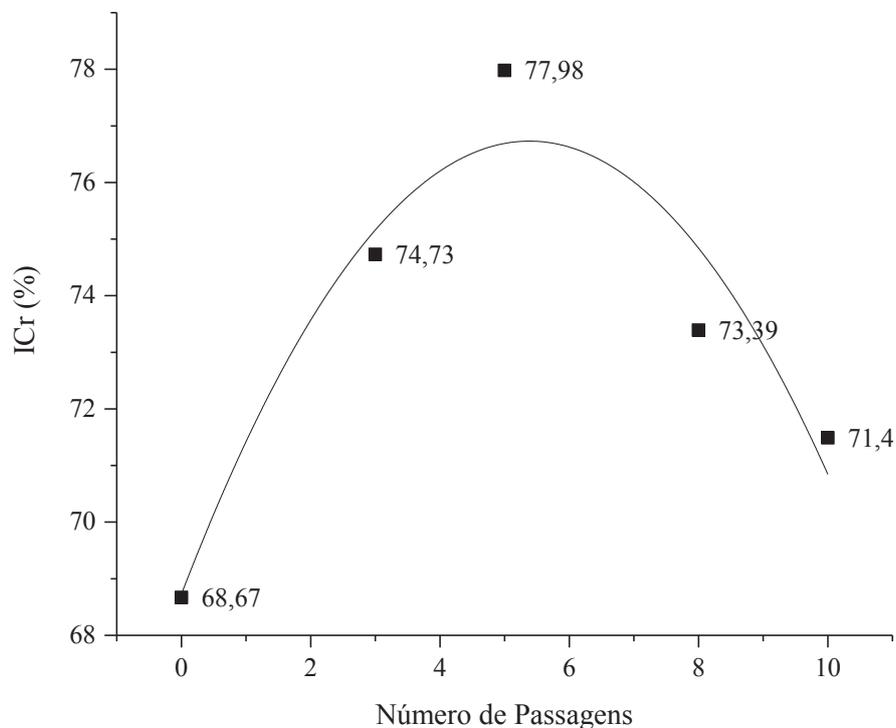
FONTE: A autora (2019).

O valor médio da cristalinidade da celulose e da celulose nanofibrilada, foi determinado pelo método indicado por Segal e colaboradores (1959) através das intensidades dos picos no difratograma. O índice de cristalinidade para a celulose ficou em 68,7%, enquanto que para a celulose nanofibrilada após 10 passagens pelo moinho houve um leve aumento, ficando em 71,5%.

Como visto na Figura 20, de início há um ligeiro aumento no índice de cristalinidade seguido por seu decréscimo a partir de 8 passagens pelo moinho. Isto pode estar ligado ao fato de que nas fases iniciais do processo de moagem (3 e 5 passes), há uma maior desagregação dos feixes de fibra, que sua desfibrilação, como observado por Coutts (2005). Após

nanofibrilado, o material apresenta degradação da porção cristalina da celulose devido às forças de cisalhamento envolvidas no processo de desfibrilação, isto faz com que o ICr diminua com o aumento de passagens da amostra pelo moinho. Segundo a literatura (IWAMOTO *et al.*, 2007, 2008) há um momento em que a degradação do material é tão alta que ele perde suas propriedades e se torna inutilizável.

**FIGURA 20:** COMPORTAMENTO DA CRISTALINIDADE DA CELULOSE ANTES E APÓS O PROCESSO DE DESFIBRILAÇÃO, DE ACORDO COM O NÚMERO DE PASSAGENS PELO MOINHO.



FONTE: A autora (2019).

A desfibrilação interna e externa da fibra é a causa da redução nas dimensões das fibras além de afetar sua cristalinidade.

O grau de cristalinidade da celulose de madeira varia entre 60% e 70% (ASHORI *et al.*, 2014), indicando que os valores aqui encontrados para a cristalinidade da celulose estão próximos ao esperado e indicado por estudos anteriores. No que diz respeito à celulose nanofibrilada, praticamente não há variação nos índices de cristalinidade, porém há uma

tendência de redução em relação ao valor inicial, o que também é observado em outros estudos (KALIA *et al.*, 2014).

Avaliando o índice de cristalinidade em celulose nanofibrilada de *Eucalyptus* spp. obtidas por processo mecânico no moinho Masuko em rotações de 1000 e 1500 rpm, Lengowski (2012) encontrou valores menores de índice de cristalinidade para o material produzido na rotação de 1000 rpm. Viana (2013) verificou em sua pesquisa que o processo de desfibrilação mecânica, resulta na diminuição do índice de cristalinidade e viscosidade da celulose nanofibrilada conforme há o aumento no número de passagens do material pelo moinho.

Iwamoto e colaboradores (2007) estudaram o efeito do número de passagens, sobre a celulose nanofibrilada observando suas características e propriedades. Em relação ao índice de cristalinidade observaram uma diminuição deste com o aumento no número de passagens.

Produzindo filmes nanoestruturados de celulose por processos mecânicos de homogeneização, Spence *et al.* (2010) encontraram índices de cristalinidade entre 53% e 59%, para madeiras de fibras longa, usando difração de Raios-X e o método proposto por Segal *et al.* (1959).

#### 5.1.7 Viscosidade e Grau de Polimerização

O processo de fibrilação mecânica é responsável pela variação da viscosidade e do GP da amostra, quando comparado com o material inicial. A busca pela compreensão do comportamento reológico das suspensões de nanocelulose não é meramente teórica, para determinadas aplicações como revestimentos, por exemplo, a viscosidade final da suspensão é de grande importância (LINDSTROM *et al.*, 2015).

Os resultados encontrados tanto para viscosidade quanto para o GP, após o tratamento mecânico, demonstram a influência negativa deste processo na integridade da fibra celulósica, estes valores estão apresentados na TABELA 03.

Foi observada a diminuição da viscosidade e do GP em relação à amostra íntegra. Quando se compara o resultado entre os materiais oriundos das várias passagens pelo moinho, é possível observar que há uma pequena oscilação em ambas as propriedades entre as amostras.

**TABELA 03:** RESULTADOS DE VISCOSIDADE E GP DO MATERIAL ORIGINAL E APÓS CADA PASSAGEM NO MOINHO

Passes	Viscosidade Específica (mPa.s)	Viscosidade para o c Tabelado*	Viscosidade Intrínseca	Grau de Polimerização
0	7,29f	2,88f	5,71e	2410e
1	3,69a	1,96a	3,90a	1643a
3	3,82b	2,00b	4,56d	1923d
5	4,69c	2,26c	4,37c	1844c
8	5,06d	2,37d	4,25b	1793b
10	5,34e	2,43e	4,37c	1842c

FONTE: A autora (2019).

\*(ASTM INTERNATIONAL, 2009).

As letras ao lado dos números indicam diferenças estatísticas entre os valores, em Teste de Tukey a 95% de confiança.

Num primeiro momento quando das primeiras (1 e 3) passagens pelo moinho há um decréscimo acentuado nas propriedades reológicas das amostras. Já conforme há um aumento no número de passagens o material se comporta de maneira onde as forças de atração inter e intrafibrilares compensam a perda das características gerada pelo sistema. O processo de fibrilação causa maior interação entre fibrilas, pois a área de contato é aumentada. Estas interações são capazes de exercer um efeito positivo, minimizando o efeito da degradação mecânica das fibrilas nas fases iniciais do processo de fibrilação mecânica, mantendo as características de viscosidade e GP muito semelhantes entre as amostras processadas.

Esta observação é um indicativo de que, a formação das nanofibrilas influencia nas propriedades da polpa tornando-a um material com características distintas para o desenvolvimento de novos produtos.

Devido à ação mecânica, há a separação das fibrilas celulósicas, como observado nas micrografias por MET (FIGURA 18A), esta separação é a principal causadora do decréscimo no GP e viscosidade da celulose, em relação ao material de partida. Alguns autores encontraram valores de viscosidade de *Eucalyptus*, variando com o número *Kappa* da polpa utilizada (FERREIRA *et al.*, 2006; MILANEZ *et al.*, 2008). A redução na viscosidade da celulose após o tratamento mecânico de desfibrilação foi, também, observada por outros autores (IWAMOTO *et al.*, 2007; PÖHLER *et al.*, 2010; POTULSKI, 2012; WANG *et al.*, 2012; ZIMMERMANN *et al.*, 2010).

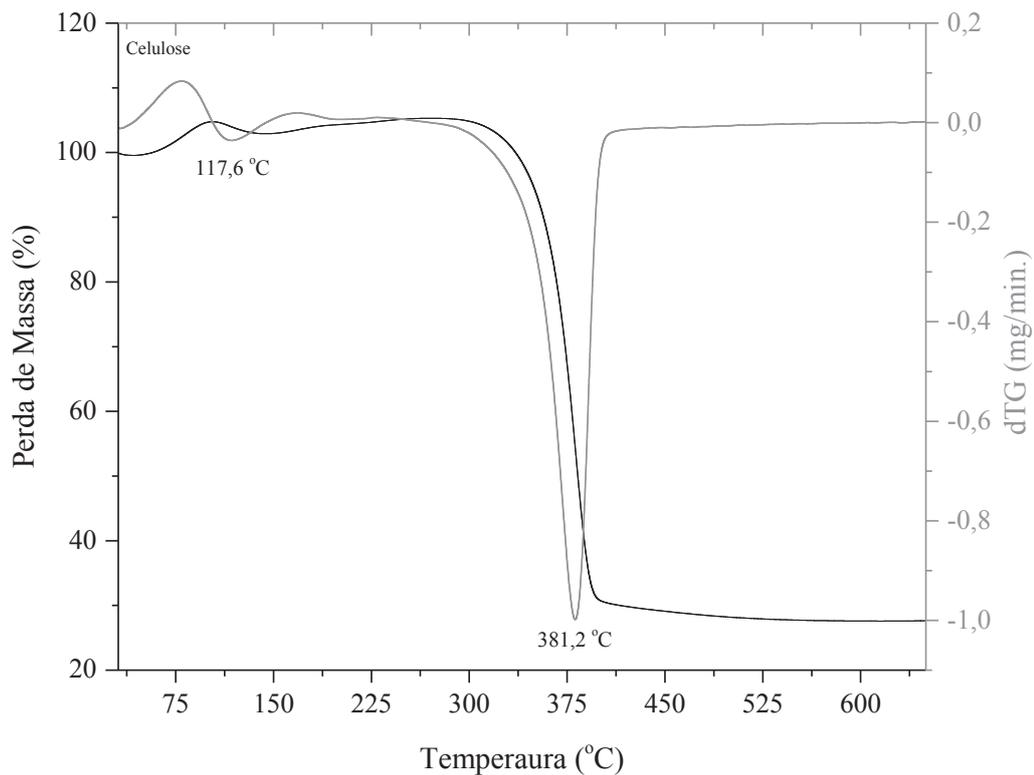
Colson e colaboradores (2016), avaliaram nanofibras de celulose derivadas de polpa e compararam as diferenças morfológicas e reológicas da CNF oriunda de diferentes misturas de fibras e finos. Pode-se dizer que a viscosidade elevada da CNF poderia ser regulada, aproveitando-se da característica de tixotropia da suspensão de CNF. No entanto, como pode

ser visto na Tabela 03, a viscosidade original da CNF tende a se recuperar quando o processo de cisalhamento do sistema é interrompido, aspectos químicos podem ser a chave para a moderação desta característica nas suspensões de CNF, conforme alguns estudos (LINDSTROM *et al.*, 2015; NADERI; LINDSTRÖM, 2014).

#### 5.1.8 Análise Termogravimétrica - TGA/DTGA

Na Figura 21, estão apresentados os resultados da análise termogravimétrica das fibras de celulose, onde o perfil de perda de massa e as máximas temperaturas de degradação são observados.

**FIGURA 21:** TERMOGRAMA OBTIDO PARA A AMOSTRA DE CELULOSE ORIGINAL.

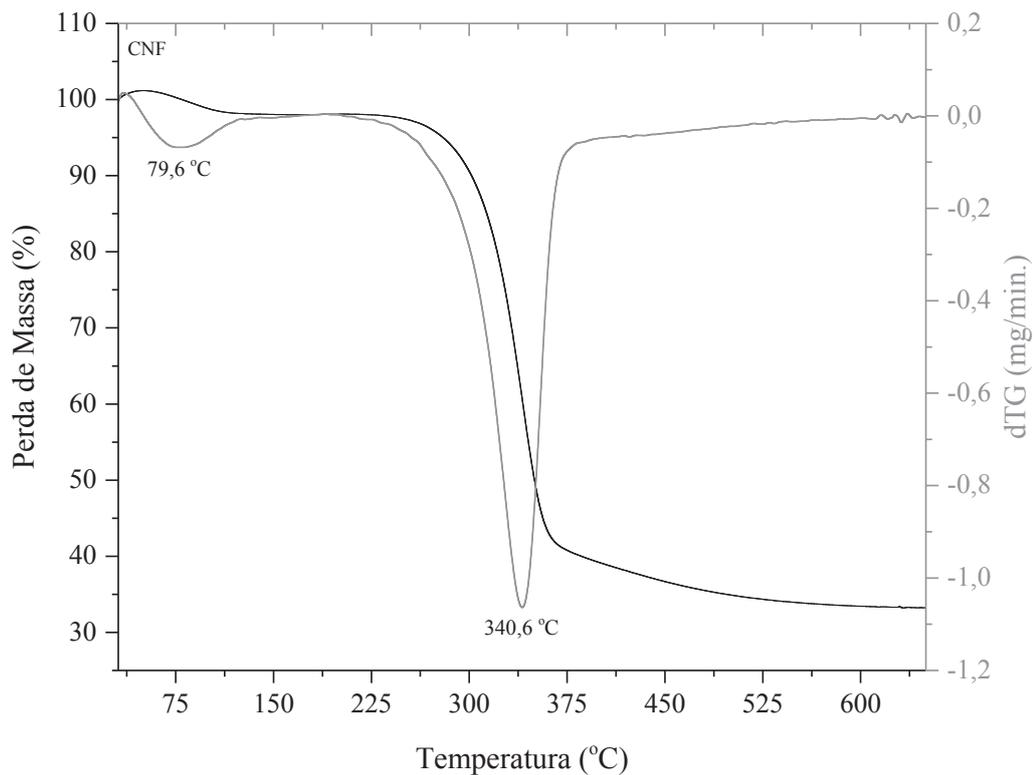


FONTE: A autora (2019).

Para a celulose, o primeiro evento foi verificado, com máxima taxa de degradação entre 45 °C e 130 °C e apresenta perda de massa de 3%, este evento está relacionado à evaporação da água presente nas fibras. O segundo evento, ocorre de 280 °C a 375 °C, cuja taxa de degradação máxima está em 381,2 °C e perda de massa, nesta temperatura, é de cerca de 27%. O processo total gerou uma perda de massa de aproximadamente 72%. De acordo com Ashori e colaboradores (2014), a partir de 392 °C ocorre a decomposição térmica da celulose em monômeros de D-glucopirranose, e podem, também, se decompor em radicais livres.

Para a CNF (FIGURA 22), há um deslocamento da curva, em aproximadamente 40 °C, para a região de menor temperatura, o que demonstra que este material tem uma menor resistência térmica quando comparado à fibra celulósica de partida.

**FIGURA 22:** TERMOGRAMA OBTIDO PARA A CNF, APÓS 10 PASSAGENS PELO MOINHO.



FONTE: A autora (2019).

Para a CNF o primeiro evento térmico ocorre entre 79,6 °C e 130 °C com perda de massa de 3% que está relacionada à evaporação da água presente nas fibras. O segundo evento, ocorre de 235 °C a 392 °C, com taxa de degradação máxima em 340,6 °C e perda de massa de

cerca de 37%, nesta temperatura. O processo total gerou uma perda de massa de aproximadamente 67%.

Segundo De Rosa *et al.* (2011) e Peng *et al.* (2013), o comportamento termogravimétrico da celulose e da CNF, pode ser atribuído a dois mecanismos de degradação: I) a desidratação da celulose ocasionada por um evento endotérmico e, II) a despolimerização térmica da celulose.

As curvas termogravimétricas são muito semelhantes, uma vez que a CNF e a celulose apresentam a mesma composição química. Porém, a diminuição da cristalinidade da celulose após o processo mecânico pode ter levado à diminuição na estabilidade térmica deste material.

A temperatura inicial de degradação da celulose (280 °C) foi superior à da CNF (235 °C). Alguns autores justificam a diferença, talvez devido à maior presença de hemicelulose na estrutura da celulose íntegra que pode gerar alterações nas temperaturas iniciais de degradação, diminuindo seu valor (YANG *et al.*, 2007; MORÁN *et al.*, 2008; NETO *et al.*, 2013). A diminuição da estabilidade térmica da fibra natural pelo tratamento mecânico é descrita na literatura e, geralmente, está relacionada à degradação da celulose, resultante do atrito gerado pelos discos rotativos do moinho Massuko (QING *et al.*, 2013, YOUSEFI *et al.*, 2013, MTIBE *et al.*, 2015).

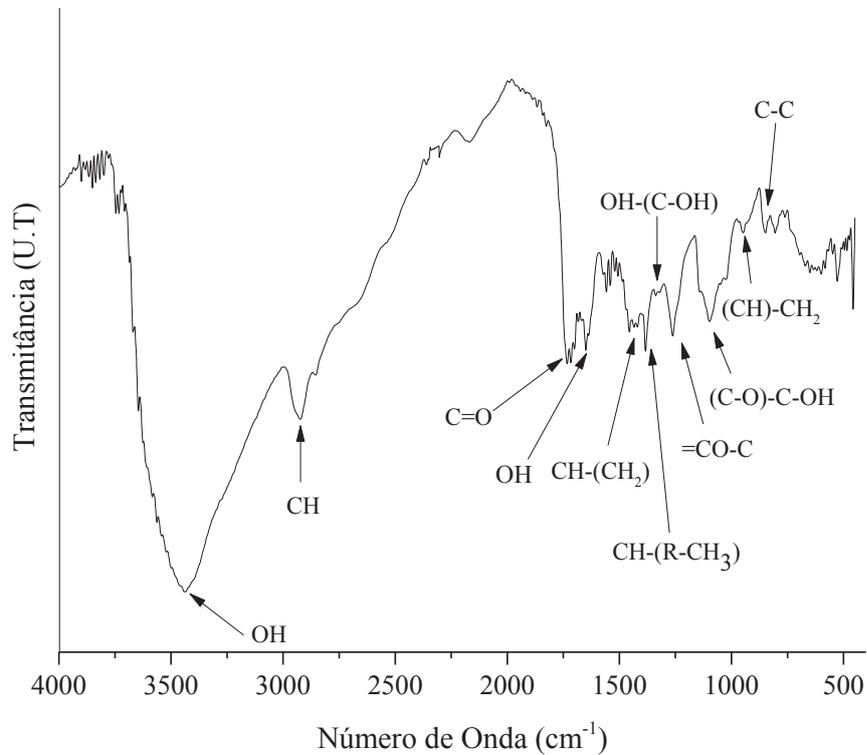
## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DO POLI (ÁLCOOL VINÍLICO) – PVA

### 5.2.1 Análise por FTIR

O espectro no Infravermelho para o PVA está exposto na FIGURA 23.

Avaliando o espectro de FTIR para o PVA, foi possível atribuir alguns sinais característicos: entre 3450  $\text{cm}^{-1}$  e 3200  $\text{cm}^{-1}$  estiramento OH; entre 2925  $\text{cm}^{-1}$  e 2850  $\text{cm}^{-1}$  estiramento CH; em 1730  $\text{cm}^{-1}$  e 1717  $\text{cm}^{-1}$  estiramento C=O; em 1650  $\text{cm}^{-1}$  e 1630  $\text{cm}^{-1}$  deformação OH; de 1455  $\text{cm}^{-1}$  a 1415  $\text{cm}^{-1}$  deformação de CH-(CH<sub>2</sub>); em 1380  $\text{cm}^{-1}$  deformação CH-(R-CH<sub>3</sub>); em 1335  $\text{cm}^{-1}$  deformação OH-(C-OH); em 1260  $\text{cm}^{-1}$  estiramento (=CO-C); em 1095  $\text{cm}^{-1}$  estiramento (C-O)-C-OH; em 945  $\text{cm}^{-1}$  deformação (CH)-CH<sub>2</sub> e em 850  $\text{cm}^{-1}$  estiramento C-C. Os sinais aqui encontrados estão de acordo com a literatura (MANSUR, 2007, SUDHAMANI *et al.*, 2003) e indicam que se trata do composto Poli (Álcool Vinílico).

**FIGURA 23:** ESPECTRO FTIR-MÉDIO PARA O POLI (ÁLCOOL VINÍLICO).



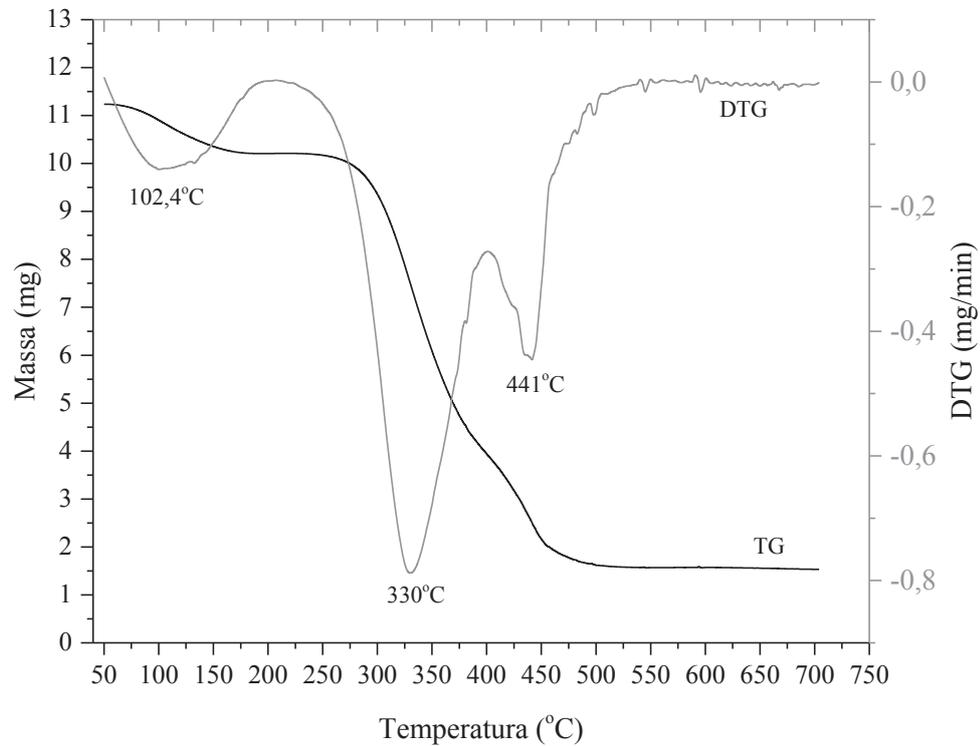
FONTE: A autora (2019).

### 5.2.2 Análise Termogravimétrica – (TGA-DTGA)

De acordo com a análise termogravimétrica, há sinais característicos da decomposição do PVA no termograma obtido (FIGURA 24).

A perda de massa foi de 4% no pico de degradação a 102,4 °C, este resultado é devido a perda de água da amostra. No pico de 330 °C houve decomposição da molécula com 10% de perda de massa e em 441 °C houve perda de massa de 77% devido à decomposição total da molécula, restando um resíduo de 13,5% da massa inicial. Estes valores estão de acordo com os resultados encontrados por Yang *et al.*, (2012) e indicam que se trata do perfil termogravimétrico da molécula de PVA.

FIGURA 24: TERMOGRAMA PARA O POLI (ÁLCOOL VINÍLICO).



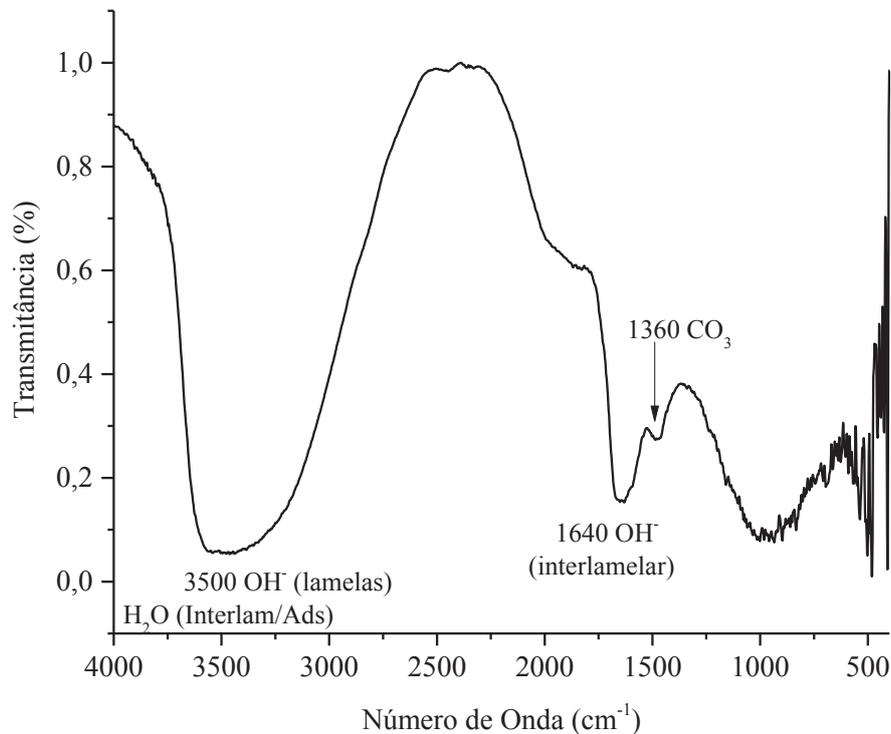
FONTE: A autora (2019).

### 5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

#### 5.3.1 Espectroscopia FTIR

O espectro na região do infravermelho foi determinado para caracterizar o comportamento vibracional da amostra de HDL. Na Figura 25, existe uma banda larga e intensa atribuída ao estiramento da ligação OH em torno de  $3200\text{ cm}^{-1}$  e  $3700\text{ cm}^{-1}$  que corresponde às moléculas de água existentes nos espaços interlamelares ou adsorvidas na superfície das camadas (CREPALDI; VALIM, 1998).

**FIGURA 25:** ESPECTRO NO INFRAVERMELHO PARA HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR (Mg/Al-CO<sub>3</sub>).



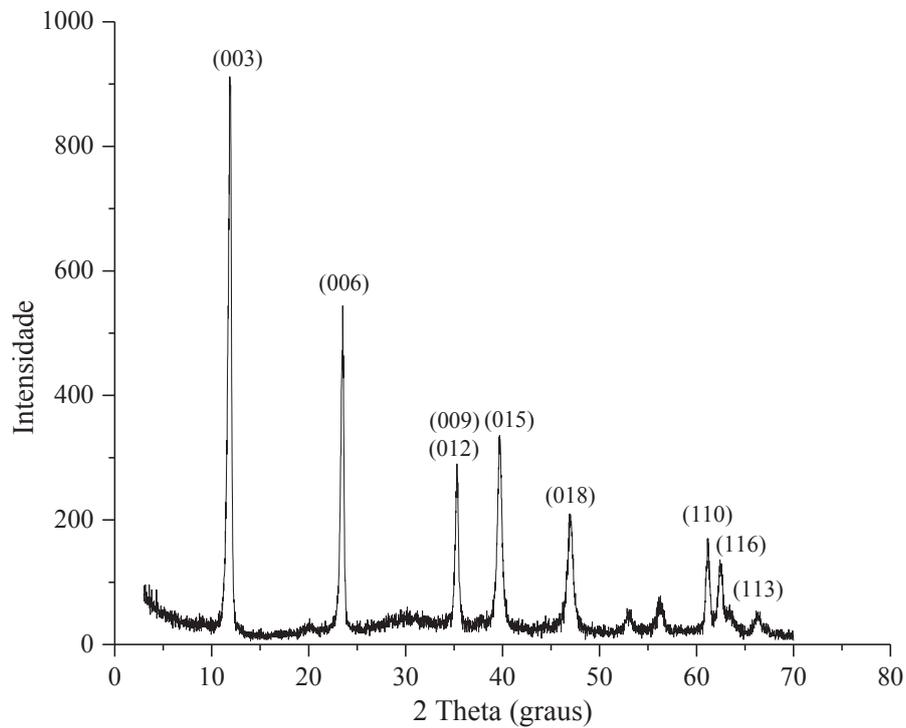
FONTE: A autora (2019).

Ao mesmo tempo, no espectro do HDL é observado uma banda em torno de 1645 cm<sup>-1</sup> atribuída ao modo vibracional de grupos hidroxilas das camadas lamelares M-OH (M = Al, Mg) (KANNAN *et al.*, 1995; ANDRADE *et al.*, 2000). Para o HDL também é observada uma banda em torno de 1320 cm<sup>-1</sup>, correspondente ao íon carbonato (CO<sub>3</sub><sup>-</sup>).

### 5.3.2 Difractometria de Raios X

A FIGURA 26, representa o perfil de difratometria por Raios X para o composto sintetizado como o HDL (Mg/Al-CO<sub>3</sub>), onde é possível notar a presença de picos basais (00 $\ell$ ), (003), (006) e (009) relacionados com o plano de empilhamento das lamelas, característicos da formação material lamelar.

**FIGURA 26:** DIFRATOGRAMA DE RAIOS X PARA O HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR (Mg/Al-CO<sub>3</sub>).



FONTE: A autora (2019).

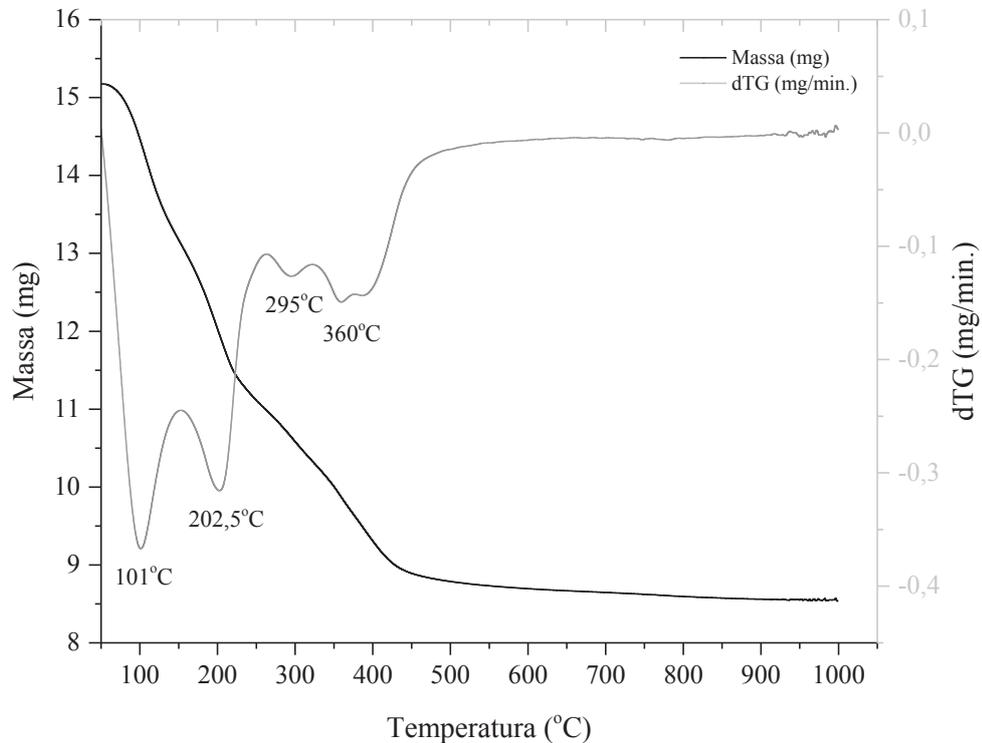
O espaçamento basal calculado através da equação de Bragg ( $n\lambda = 2d \cdot hkl \cdot \sin \theta$ ), utilizando os valores de  $\theta$  dos picos (003) e (006) foi de 7,5 Å, valor coincidente com a intercalação de íons carbonato entre as lamelas do hidróxido duplo de alumínio e magnésio.

Avaliando a largura dos picos e suas intensidades, pode-se dizer que o material sintetizado tem alta cristalinidade e apresenta-se bem organizado quanto ao empilhamento lamelar. O resultado apresentado pela difratometria de Raios X está de acordo com a literatura e representa um HDL tipo Hidrotalcita (CONCEIÇÃO *et al.*, 2007).

### 5.3.3 Análise termogravimétrica

Normalmente (em atmosfera inerte) a termod decomposição do HDL ocorre em quatro etapas: (I) remoção de água fisicamente adsorvida na superfície externa dos cristalitos; (II) remoção de água entre camadas; (III) remoção de grupos hidroxila das camadas como vapor de água; e (IV) remoção do ânion interlamelar (FIGURA 27).

FIGURA 27: TERMOGRAMA PARA O HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR.



FONTE: A autora (2019).

De acordo com resultado obtido nesta análise observa-se comportamento semelhante aos encontrados na literatura (RIVES, 2002). O perfil de comportamento térmico apresenta quatro regiões distintas, onde a temperatura máxima de degradação na primeira faixa é de 101 °C e corresponde a uma perda de massa de 4,7% em relação à massa inicial. Para a segunda faixa a temperatura de decomposição máxima é de 202 °C e equivale a uma perda de massa de 20,6% da massa inicial. Estas duas primeiras faixas de decomposição estão relacionadas à perda de água adsorvida e água interlamelar, respectivamente. Para a terceira faixa a temperatura é de 295 °C e é responsável por uma perda de massa de 29,4% da massa inicial. Esta região corresponde à perda de hidroxilas mais intimamente ligadas ao composto. A quarta faixa de decomposição está em 360 °C e corresponde a uma perda de massa de 34,6% da massa inicial, está relacionada à decomposição dos íons carbonato. A partir de 500 °C há a decomposição total do material, representando a perda total de massa no processo de 43,4%.

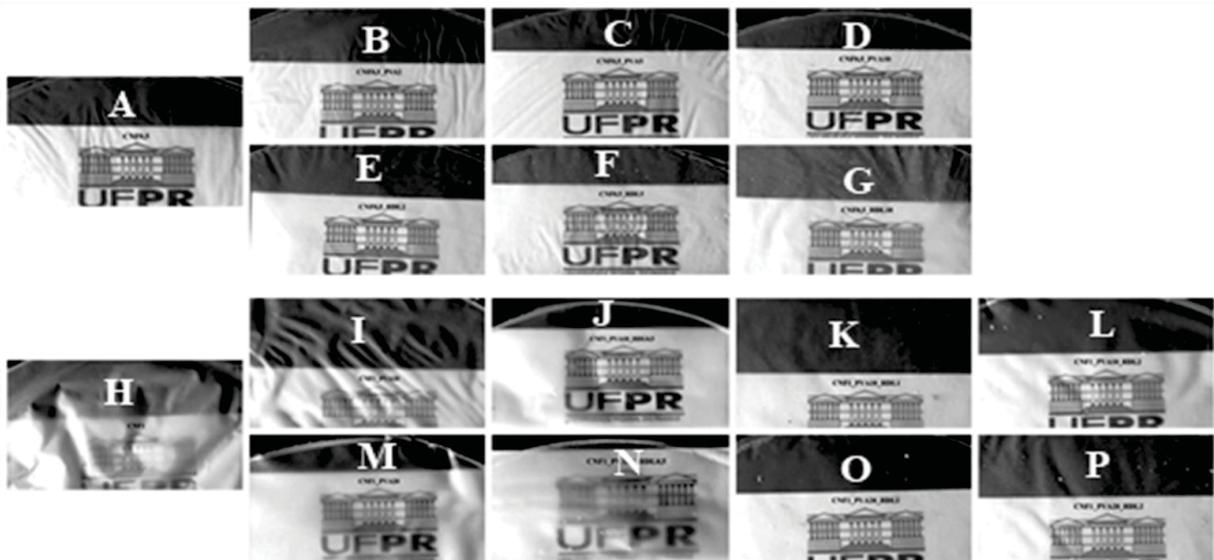
## 5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES NANOESTRUTURADOS

### 5.4.1 Aparência

A aparência, dos filmes gerados, está ilustrada nas fotografias dispostas pela FIGURA 28 A - P.

De forma geral, os filmes com CNF0,5 (FIGURA 28 A - G) são materiais que apresentam transparência e homogeneidade. Os filmes com CNF1 (FIGURA 28 H - P) em alguns casos apresentam muita rugosidade devido à histerese da celulose.

**FIGURA 28:** FOTOGRAFIAS DOS FILMES PREPARADOS, FORMADOS POR CNF; CNF/PVA; CNF/HDL E CNF/PVA/HDL.



FONTE: A autora (2019).

A - CNF0,5; B - CNF0,5\_PVA2; C - CNF0,5\_PVA5; D - CNF0,5\_PVA10; E - CNF0,5\_HDL2; F - CNF0,5\_HDL5; G - CNF0,5\_HDL10; H - CNF1; I - CNF1\_PVA10; J - CNF1\_PVA10\_HDL0,5; K - CNF1\_PVA10\_HDL1; L - CNF1\_PVA10\_HDL2; M - CNF1\_PVA20; N - CNF1\_PVA20\_HDL0,5; O - CNF1\_PVA20\_HDL1; P - CNF1\_PVA20\_HDL2.

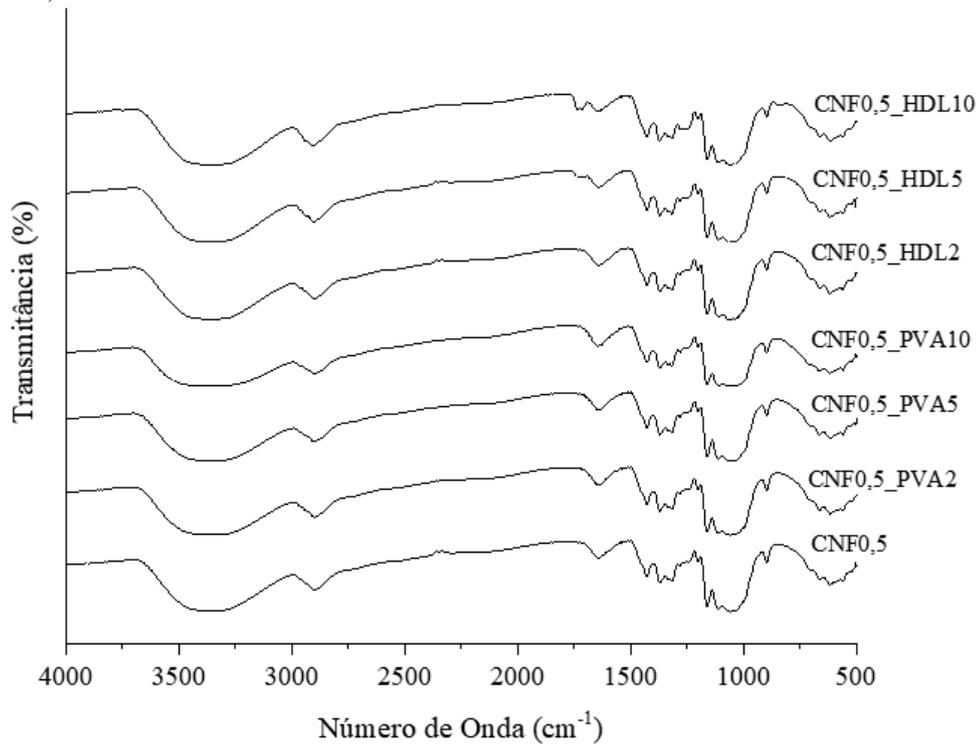
Os filmes mais transparentes são os compostos por CNF0,5 pura e com adições de PVA, os materiais adicionados de HDL ficaram um pouco mais opacos. Para os filmes compostos por CNF1 e com adição de PVA e PVA/HDL devido à maior quantidade de CNF há efeito de histerese mais acentuado e estes filmes são mais rugosos e quebradiços.

## 5.4.2 Caracterização Química

### 5.4.2.1 Espectroscopia FTIR

Os espectros foram tratados para a limpeza de interferência do ambiente ( $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ ) e também ajuste de linha de base. Pela avaliação dos espectros de FTIR realizados nos filmes de CNF a 0,5% contendo PVA e HDL (FIGURA 29), observa-se pequenas alterações na composição do material, até porque a adição do PVA e HDL estão em concentrações baixas em relação à massa de CNF do material e com isso a presença dos aditivos pode não ser detectada pela técnica. O perfil espectroscópico se apresenta igual ao da CNF exceto por dois pequenos sinais que surgiram nas amostras contendo 5% e 10% de PVA em sua composição (em  $1716\text{ cm}^{-1}$  devido à carbonila presente no PVA e a outra em  $1258\text{ cm}^{-1}$  de ligações OH do PVA), mostrando que as demais concentrações não foram detectadas pelo método analítico. Quanto às amostras contendo HDL não houve mudança no perfil espectroscópico.

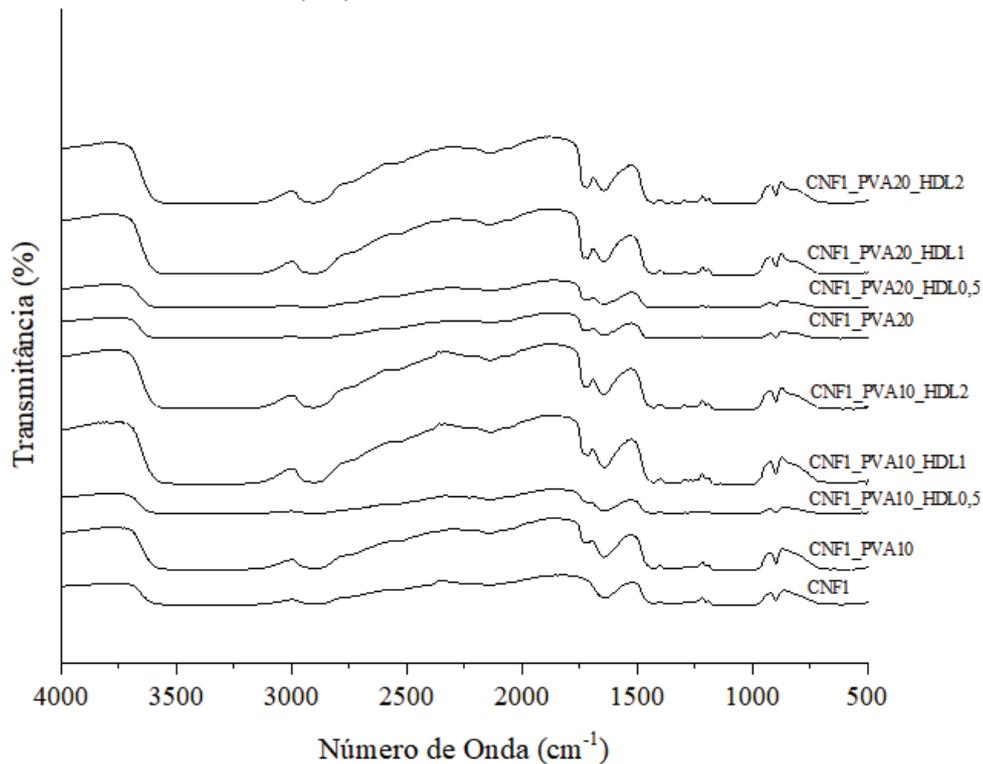
**FIGURA 29:** ESPECTROS FTIR DOS FILMES DE CNF0,5 COM PVA (2%, 5% E 10%) E HDL (2%, 5% E 10%).



FONTE: A autora (2019).

Pela avaliação dos espectros de FTIR realizados nos filmes de CNF a 1% contendo a mistura de PVA/HDL (FIGURA 30), pode-se observar pequenas alterações na composição do material, até porque a adição da mistura PVA/HDL está em baixas concentrações em relação à massa de CNF do material. O perfil espectroscópico é praticamente igual ao da CNF exceto pelos dois sinais que surgem na amostra devido a presença do PVA (em  $1716\text{ cm}^{-1}$  devido a carbonila presente no PVA e a outra em  $1258\text{ cm}^{-1}$  de ligações OH do PVA), mostrando que as demais concentrações não foram detectadas pelo método analítico. Quanto à mistura com o HDL houve alteração na inclinação da região central do espectro (entre  $2700\text{ cm}^{-1}$  e  $2000\text{ cm}^{-1}$ ) nas amostras com adição de 1% e 2% de HDL devido talvez à quantidade de íons hidroxila presentes na amostra o que pode afetar esta região espectral.

**FIGURA 30:** ESPECTROS DE FTIR DOS FILMES COMPOSTOS POR CNF 1% COM PVA 10% E 20 % ADICIONADOS de HDL 0,5%, 1% E 2%.



FONTE: A autora (2019).

### 5.4.3 Caracterização Física e Mecânica

#### 5.4.3.1 Propriedades Físicas

Os resultados das análises físicas e mecânicas estão dispostos na TABELA 04. Os valores de espessura para os filmes com 0,5% de concentração de CNF ficaram com aproximadamente a metade da espessura dos demais, o que já era esperado uma vez que tem metade do conteúdo de sólido (CNF) em sua composição. Os filmes com 0,5% de CNF e PVA mostraram um espessura cerca de 10% menor que para a CNF pura, devido à ação de PVA de atuar na diminuição da rigidez da CNF pura e com isso melhorar a conformação do material. Já os filmes com adição de HDL mostram uma tendência no aumento da espessura de cerca de 25% e 95% para o material com adição de 5% e 10% de HDL, respectivamente.

De acordo com resultados apresentados é possível verificar que os parâmetros aferidos mostraram proximidade de valores para todas as amostras, mostrando que o processo de preparação foi eficiente e padronizado para todos os filmes gerados, independente de sua composição.

**TABELA 04:** PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DOS FILMES CONFECCIONADOS COM CNF0,5 e CNF1, ADICIONADOS DE PVA (2, 5, 10 e 20%) E HDL (0,5, 1, 2, 5 e 10%)

Amostras	E (mm)	M (g)	G (g/cm <sup>2</sup> )	F (N)	T (MPa)	D [g/cm <sup>3</sup> ]
CNF0,5	0,02	0,02	10,3	7,0	21,2	370
CNF0,5_PVA2	0,02	0,02	11,3	8,7	29,1	436
CNF0,5_PVA5	0,02	0,02	11,3	10,0	36,9	538
CNF0,5_PVA10	0,02	0,02	11,8	10,6	44,2	567
CNF0,5_HDL2	0,02	0,02	12,3	7,4	24,5	448
CNF0,5_HDL5	0,03	0,02	12,3	8,9	24,3	427
CNF0,5_HDL10	0,03	0,03	13,1	8,8	19,4	436
CNF1	0,04	0,10	53,3	33,5	55,5	1391
CNF1_PVA2	0,05	0,10	49,0	43,8	56,7	875
CNF1_PVA5	0,04	0,10	50,5	49,7	82,3	1177
CNF1_PVA10	0,05	0,10	50,0	55,7	80,3	1308
CNF1_PVA20	0,07	0,17	84,4	67,6	74,6	1210
CNF1_PVA10_HDL0,5	0,08	0,16	84,1	70,7	58,5	1081
CNF1_PVA10_HDL1	0,04	0,09	44,6	46,0	74,4	1135
CNF1_PVA10_HDL2	0,04	0,09	45,4	49,7	79,5	1005
CNF1_PVA20_HDL0,5	0,08	0,17	84,4	68,2	60,4	990
CNF1_PVA20_HDL1	0,05	0,09	48,0	58,0	69,2	811
CNF1_PVA20_HDL2	0,05	0,10	50,0	59,0	78,1	763

E = Espessura; M = Massa; G = Gramatura; F = Força; T = Tensão; D = Densidade Aparente

Nos filmes compostos por CNF e PVA há uma influência positiva nas propriedades mecânicas quando o parâmetro Força é analisado mostra que, por menor que seja, a quantidade de PVA adicionado há aumento nos valores de Força resultantes do ensaio de tração do material. Este aumento chega a ser da ordem de 24%, 41% e 51% para adição de 2%, 5% e 10% de PVA respectivamente na CNF0,5. Quanto às amostras contendo CNF1 o aumento foi, também, muito positivo, com acréscimo de 30%, 48%, 66% e 101% nos valores de Força nas amostras adicionadas de 2%, 5%, 10% e 20% de PVA, respectivamente. Com estes incrementos expressivos nos valores de Força o PVA é uma adjuvante benéfico na melhoria da resistência mecânica dos filmes contendo CNF e PVA mesmo que em menores concentrações de PVA no meio.

Analisando o parâmetro Tensão, há também o mesmo comportamento, porém com incrementos nos valores de forma mais pronunciada. Para os filmes contendo CNF0,5 com adição de 2%, 5% e 10% de PVA os incrementos são da ordem de 37%, 73% e 108%, o que demonstra um grande aumento em resistência do material em relação à CNF pura. Para os filmes contendo CNF1 há, também, melhorias em se adicionar PVA à CNF, os percentuais de incremento são de 2%, 49%, 44% e 34%, bem menores que o incremento em Força, porém ainda assim benéficos para o material. A partir destes resultados aqui expostos pode-se dizer que a adição de PVA à CNF, mesmo que em pequenas quantidades melhora a resistência à tração dos filmes formados pela mistura.

Para o material contendo CNF0,5 onde foi adicionado HDL, há um aumento modesto na propriedade mecânica de resistência à tração em relação à Força. Para a adição de 2%, 5% e 10% de HDL os incrementos foram de 4%, 27% e 24%, respectivamente. Para a CNF1 a adição de HDL foi feita em relação aos materiais contendo CNF com 10% de PVA e CNF com 20% de PVA, para avaliar se o HDL afetaria ou não as propriedades do material. Para estes filmes não houve incremento nos valores, e os decréscimos foram de 27%, 7% e 1% para adições de 0,5%, 1% e 2% de HDL, respectivamente no material contendo CNF1 com 10% de PVA. De 27%, 7% e 1% para adições de 0,5%, 1% e 2% de HDL para os filmes contendo CNF1 com 20% de PVA. A partir da avaliação destes resultados, pode-se dizer que a adição de HDL é prejudicial ao material, anulando todo incremento que o PVA oferece.

Em relação à Tensão o material CNF0,5 com adição de 2%, 5% e 10% de HDL mostrou um leve aumento de 15% e 14% para as adições de 2% e 5%, porém um decréscimo de 9% para a adição de 10% de HDL. Para o material contendo CNF1 e 10% de PVA houve um acréscimo de 27% para a adição de 0,5% de HDL, enquanto que para as adições de 1% e 2% houve decréscimo de 17% e 11%, respectivamente. Para o material com CNF1 e 20% de PVA

houve o mesmo comportamento, acréscimo apenas na adição de 05,% de HDL e nas demais adições um decréscimo de 14% e 12% quando da adição de 1% e 2% de HDL. Estes valores de Tensão são comparados aos filmes CNF1\_PVA10 e CNF1\_PVA20, respectivamente.

#### 5.4.3.2 *Índice de tração*

A partir dos resultados de ensaios físicos/mecânicos, é possível calcular o índice de tração dos filmes produzidos e com isso comparar estes valores com dados já publicados.

Os resultados de índice de tração para os filmes formados com CNF e suas respectivas adições de PVA, HDL e misturas destes, estão apresentados na FIGURA 31.

Para os filmes compostos de CNF0,5 (FIGURA 31A) pode ser observado que a adição tanto do PVA como do HDL separadamente tem influência no índice de tração (IT) do filme formado, quando em comparação ao filme composto só por CNF.

O índice de tração (IT) do filme puro de CNF0,5 foi de 57,09 Nm/g. A partir da adição de 2%, 5% e 10% de PVA (com base no peso seco de CNF), o IT dos filmes compósitos aumentou para 72,66 Nm/g; 72,07 Nm/g e 70,75 Nm/g, respectivamente. A adição de PVA mesmo em pequenas proporções causa aumento de aproximadamente 26% no IT do filme e nas três formulações (2%, 5% e 10%).

Para a adição de HDL o IT dos filmes variou de 57,09 Nm/g da CNF para 54,29 Nm/g; 55,23 Nm/g e 62,31 Nm/g, para adição de 2%, 5% e 10% (m/m) de HDL em relação à massa seca de CNF. Houve um incremento de 8% quando da adição de 10% de HDL, sendo que nas demais proporções (2% e 5%) não foi observada influência estatisticamente relevante sobre esta propriedade em relação ao filme apenas com CNF.

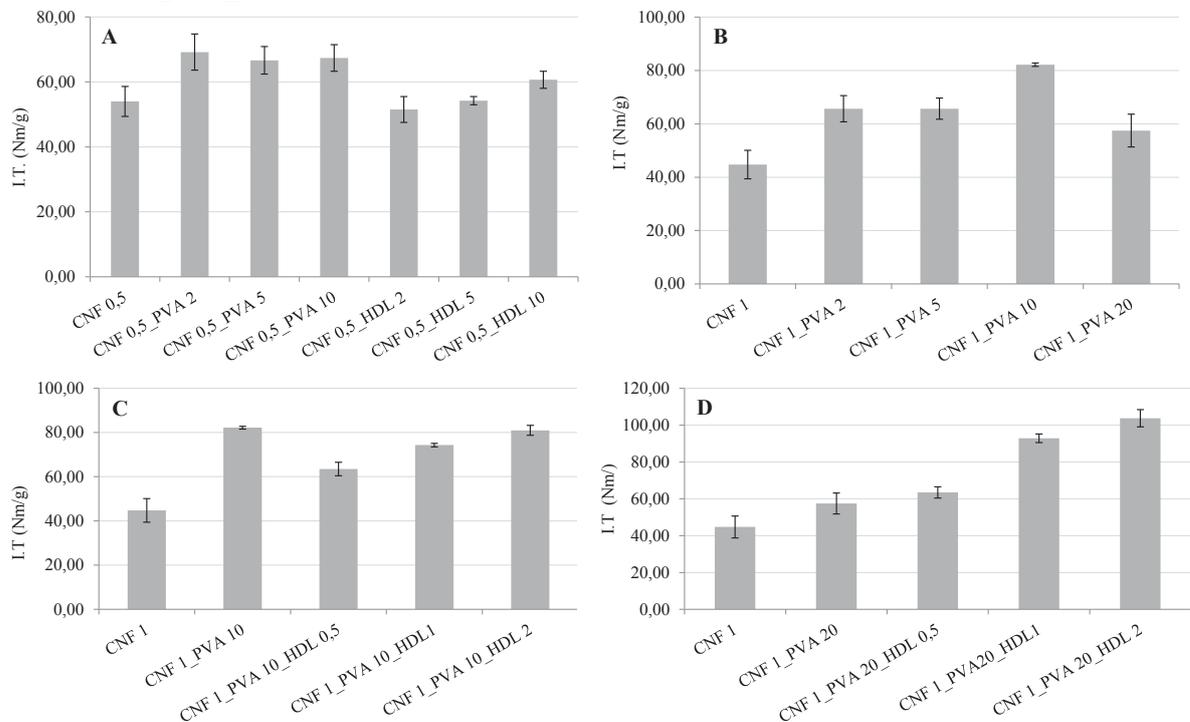
Para os filmes confeccionados com CNF1 adicionados de PVA, HDL e suas respectivas misturas PVA/HDL há um comportamento parecido com os anteriores, porém com incrementos variados e relevantes em relação à resistência à tração.

Para os filmes adicionados de 2%, 5%, 10% e 20% de PVA (FIGURA 31B) em relação à massa seca de CNF, os valores do IT passam de 49,38 Nm/g para 65,70 Nm/g; 71,85 Nm/g; 81,21 Nm/g e 60,61 Nm/g, respectivamente. Os incrementos são da ordem de aproximadamente 33%; 41%; 68% e 23%, respectivamente. Quando se compara o comportamento da adição do HDL ao material que contém 10% de PVA (FIGURA 31C), há acréscimo nos valores dos índices da ordem de 23%, 42% e 53%, para adição de 0,5%, 1% e 2% de HDL, respectivamente.

O comportamento do material que contém 20% de PVA (FIGURA 31D) adicionado de HDL mostra acréscimo nos valores dos índices de tração da ordem de 5%, 53% e 71%, para adição de 0,5%, 1% e 2% de HDL, respectivamente.

Contudo, comparando os resultados para os filmes de CNF/PVA com adições de HDL há um aumento considerável no IT para os filmes com adição de 1% e 2% de HDL em comparação ao adicionado de 0,5%. Este tipo de resultado é um indicativo de que o HDL está agindo, como agente de reforço no material, seja por ação física como partícula, seja por ação química via ligações de hidrogênio com a CNF e o PVA.

**FIGURA 31:** ÍNDICES DE TRAÇÃO DOS FILMES FORMADOS POR CNF, CNF\_PVA, CNF\_HDL E CNF\_PVA\_HDL.



FONTE: A autora (2019).

Índice de Tração para: **A)** Filmes compostos por CNF 0,5% pura e com adições de 2%, 5% e 10% de PVA e adições de 2%, 5% e 10% de HDL. **B)** Filmes compostos por CNF 1% pura e com adições de 2%, 5%, 10% e 20% de PVA. **C)** Filmes compostos por CNF 1% pura e com adições de 10% de PVA e 0,5%, 1% e 2% de HDL. **D)** Filmes compostos por CNF 1% pura e com adições de 20% de PVA e 0,5%, 1% e 2% de HDL.

As forças intermoleculares entre a CNF e o PVA fazem com que haja o aumento na resistência à tração dos filmes compósitos, pois estas forças mantêm intacta a resistência à tração das fibrilas (LU *et al.*, 2008, LI *et al.*, 2014). As ligações de hidrogênio resultantes

fortalecem significativamente a interface, interferindo positivamente nas propriedades mecânicas do material composto (QUA *et al.*, 2009).

Segundo alguns autores, em trabalhos com filmes de PVA reforçados com CNF, o aumento do módulo de tensão pode ser influenciado pelo aumento da rigidez e fragilidade de filmes quando se adiciona CNF (LEE *et al.*, 2009, VISAKH *et al.*, 2012, LI *et al.*, 2014). Para alguns autores, o aumento da quantidade de CNF na base de PVA, faz com que haja um aumento na rigidez do compósito, além disso, a forte interação entre as nanofibrilas de celulose e as cadeias de PVA age restringindo os movimentos da cadeia e, conseqüentemente, bloqueiam sua capacidade de fluir, reduzindo sua ductilidade (QUA *et al.*, 2009, VISAKH *et al.*, 2012).

Não havendo na literatura informações sobre filmes de CNF com adição de PVA como adjuvante, pode-se dizer que a adição do PVA à CNF faz com que o filme gerado seja menos rígido e com isso traga ganhos na propriedade de resistência à tração. Nos filmes de CNF1 com adição de PVA houve um incremento no índice de tração em todas as composições.

#### 5.4.3.3 Módulo de Young (Elasticidade)

O Módulo de Young ou módulo de elasticidade foi calculado e os resultados encontrados estão apresentados na Tabela 05.

Os resultados de Módulo de Young variam de acordo com a resistência do material, sendo maior quando se adiciona PVA, mostrando variação na resistência mecânica em -4%, +11,6% e +24% para a CNF0,5 com adição de 2%, 5% e 10% de PVA, respectivamente. Quando da adição de HDL, há diminuição em 20%, 12% e 10%, para a respectiva adição de 2%, 5% e 10% de HDL.

Nas amostras contendo CNF1 adicionadas de PVA, há aumento no Módulo de Young na ordem de 141%, 155%, 180%, 180%, para a adição de 2%, 5%, 10% e 20% de PVA, respectivamente. Para as amostras contendo CNF1, 10% PVA e HDL, há aumento de 5% e 6%, para adições de 1% e 2% de HDL, respectivamente.

Para as amostras contendo CNF1, 20% PVA e HDL, para adição de 0,5% de HDL não há variação, porém há diminuição em 15% e 11%, para a adição de 1% e 2% de HDL, respectivamente.

Se for feita a comparação destes compósitos ternários, com a CNF1, verifica-se incrementos no Módulo de Young da ordem de 180%, 149% e 154%, para as amostras CNF1\_PVA10\_HDL0,5; CNF1\_PVA10\_HDL1; CNF1\_PVA10\_HDL2 e 182%, 147% e 149%, para

as amostras CNF1\_PVA20\_HDL0,5; CNF1\_PVA20\_HDL1 e CNF1\_PVA20\_HDL2, respectivamente.

A partir destes resultados há a confirmação de que, a sinergia entre os componentes aplicados na produção dos filmes incrementa as propriedades de resistência mecânica à tração de forma acentuada, com isso o material gerado se destaca em relação aos filmes compostos apenas por CNF.

**TABELA 05:** VALORES CALCULADOS PARA O MÓDULO DE YOUNG DOS FILMES ENSAIADOS MECANICAMENTE PARA RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

<b>Amostra</b>	<b>Módulo de Young (MPa)</b>
CNF0,5	88,8
CNF0,5_PVA2	85,5
CNF0,5_PVA5	99,1
CNF0,5_PVA10	110,1
CNF0,5_HDL2	71,8
CNF0,5_HDL5	78,3
CNF0,5_HDL10	79,5
CNF1	163,5
CNF1_PVA2	393,7
CNF1_PVA5	417,6
CNF1_PVA10	458,8
CNF1_PVA20	461,1
CNF1_PVA10_HDL0,5	459,2
CNF1_PVA10_HDL1	407,7
CNF1_PVA10_HDL2	415,5
CNF1_PVA20_HDL0,5	461,1
CNF1_PVA20_HDL1	403,2
CNF1_PVA20_HDL2	407,8

FONTE: A autora (2019).

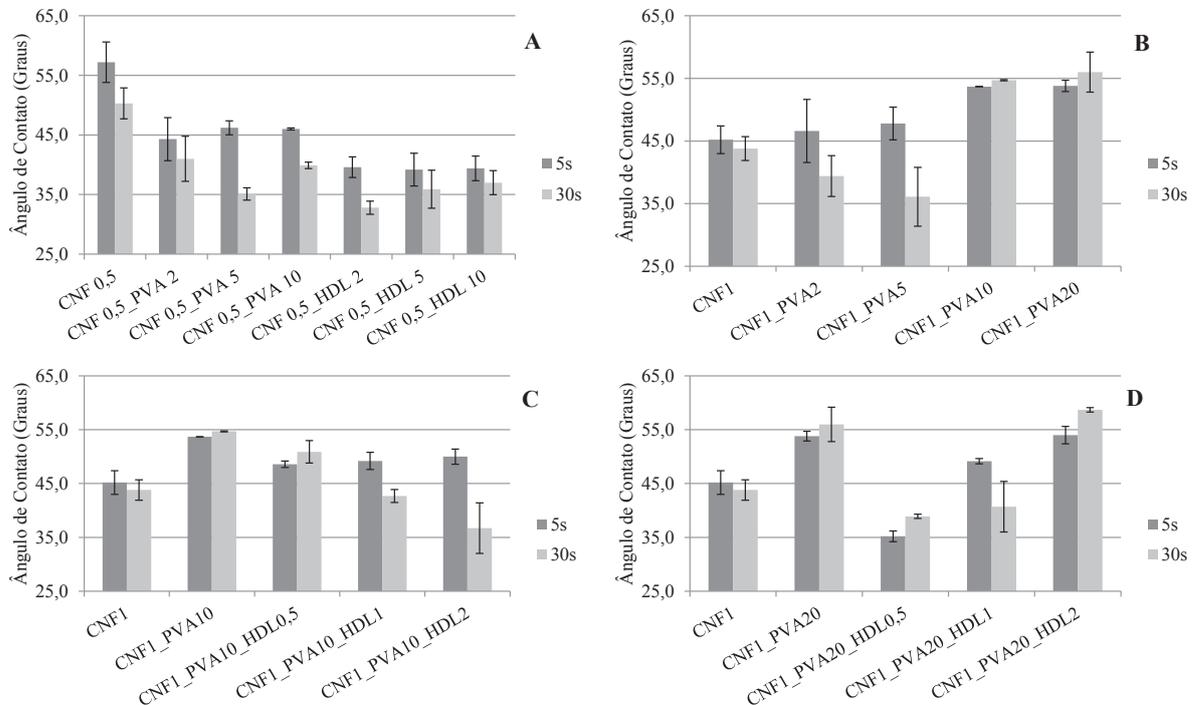
#### 5.4.3.4 Ângulo de Contato

Uma propriedade importante de filmes compostos é a hidrofobicidade da superfície. Esta característica foi avaliada por meio da determinação do ângulo de contato da superfície com a água. Observa-se claramente que o aumento no conteúdo de PVA trouxe uma queda nos valores de ângulo de contato dos filmes.

As médias dos valores de ângulo de contato para os filmes estão apresentados na FIGURA 32.

Observa-se que há influência da composição no comportamento do ângulo. No caso dos filmes compostos por CNF0,5 adicionados de PVA e HDL (FIGURA 31A), isoladamente, há redução no ângulo de contato em ambos os casos. Há também redução do ângulo de contato no decorrer do tempo para todas as composições de filme com CNF0,5. Isto se dá devido à adição de grande quantidade de grupos polares do PVA e do HDL à CNF, ocasionando aumento na hidrofiliicidade do material. No decorrer do tempo há, também, espalhamento e absorção da água pelo filme o que implica no decréscimo do ângulo com o tempo de exposição.

**FIGURA 32:** ÂNGULO DE CONTATO EM ÁGUA PARA OS FILMES PRODUZIDOS COM CNF, CNF/ PVA, CNF/HDL E CNF/PVA/HDL, NOS TEMPOS DE 5 E 30 SEGUNDOS.



FONTE: A autora (2019).

Ângulo de Contato para: **A)** filmes compostos por CNF 0,5% pura e com adições de 2%, 5% e 10% de PVA e adições de 2% 5% e 10% de HDL. **B)** Filmes compostos por CNF 1% pura e com adições de 2%, 5%, 10% e 20% de PVA. **C)** Filmes compostos por CNF 1% pura e com adições de 10% de PVA e 0,5%, 1% e 2% de HDL. **D)** Filmes compostos por CNF 1% pura e com adições de 20% de PVA e 0,5%, 1% e 2% de HDL.

Os resultados obtidos para os filmes confeccionados com CNF1/PVA (FIGURA 32B) e as misturas de CNF1/PVA/HDL (FIGURA 32C e D) foram maiores que os encontrados para a CNF1 pura, com exceção do filme contendo CNF1\_PVA20\_HDL0,5 cujo valor ficou menor em 10 graus. Quando comparados com os filmes produzidos com CNF1\_PVA10 e CNF1\_PVA20 a adição do HDL fez com que os ângulos aumentassem, isto talvez devido ao

aumento da rugosidade da superfície. Este aumento na rugosidade pode causar bolsões de ar entre a superfície e a gota d'água o gerando falso aumento de hidrofobicidade (SHAW, 1992).

A rugosidade da superfície tem o efeito de aumentar o ângulo de contato, pois o líquido tende a não penetrar nos ocos e poros no sólido e com isso, pode ser considerado como se repousasse sobre uma superfície plana que é efetivamente parte sólida e parte ar. Como praticamente não há adesão entre o líquido e o ar retido, o ângulo aumentará. A rugosidade da superfície é uma possível causa da histerese do ângulo de contato (SHAW, 1992).

O evento de variação no ângulo é um fenômeno que pode ser atribuído à menor energia e maior rugosidade superficial nos filmes que contem maior quantidade de CNF, o que poderia contribuir para o aumento da hidrofobicidade dos filmes compostos com CNF, PVA, HDL e suas misturas (LEE *et al.*, 2009). Pode-se observar, também, que a maior quantidade de CNF nos filmes compostos melhora sua resistência à água devido à existência de ligações de hidrogênio entre os componentes da mistura. Estas ligações de hidrogênio (entre CNF, PVA e HDL) podem diminuir os pontos de ligação de interação com as moléculas de água da gota (KISONEN *et al.*, 2015).

O método usado para preparar a superfície sólida pode afetar o ângulo de contato. Por exemplo, substâncias que cristalizam em contato com a água geralmente têm um ângulo de contato menor do que se cristalizassem no ar, devido à orientação dos grupos que atraem a água para fora no primeiro caso (SHAW, 1992; LEE *et al.*, 2009).

No caso dos filmes testados neste trabalho, observa-se que a superfície que permaneceu em contato com o ar durante o processo de secagem ficou mais áspera, e o lado que esteve em contato com a placa de Petri é mais uniforme. Os filmes contendo CNF 1%, devido à histerese, ficaram muito mais irregulares (ásperos e rugosos) que os com CNF 0,5% em sua composição.

#### 5.4.3.5 Cor e Brilho

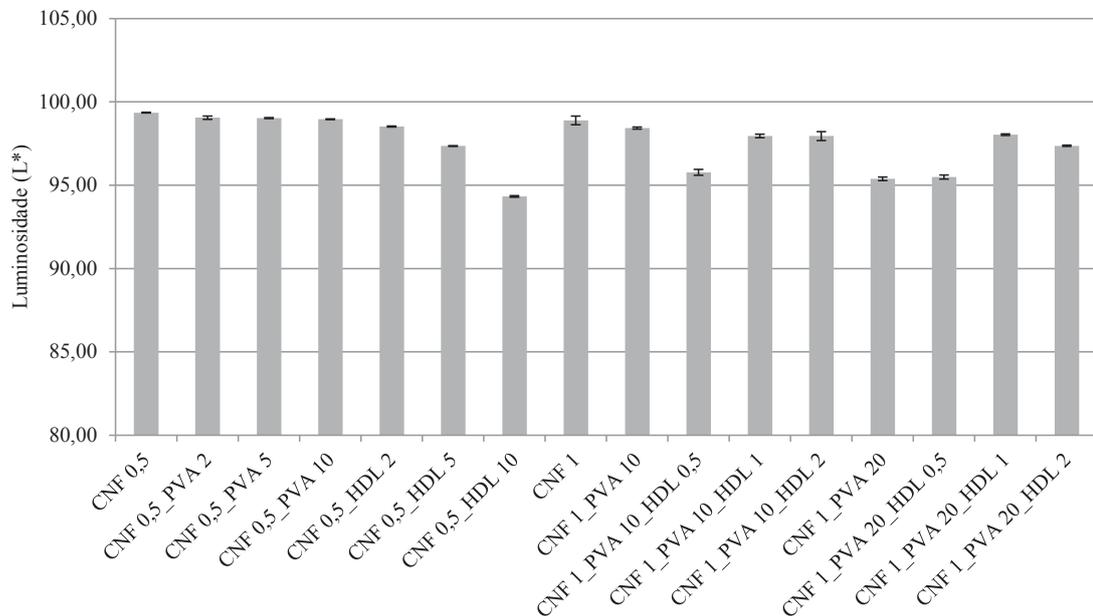
O parâmetro  $L^*$  representa medidas de luminosidade, quanto maior o valor mais claro é o material e, por consequência, quanto mais escuro menor o valor de  $L^*$ . O comportamento das amostras frente a este parâmetro ( $L^*$ ) está apresentado na FIGURA 33.

A avaliação de cor e brilho de um filme é um parâmetro importante de qualidade para avaliar sua potencial aplicação industrial, pois os consumidores costumam associar aspectos

como brilho e cor da embalagem, com a qualidade do produto por ela embalado (ANDRADE-PIZARRO *et al.* 2010).

Como pode ser observado, o parâmetro  $L^*$  não é afetado pela adição de PVA nas proporções usadas neste trabalho. Entretanto, alterações são verificadas quando há adição de HDL, diminuindo os valores de  $L^*$  com o aumento da quantidade de HDL adicionado, ou seja, os filmes tornam-se mais brancos, esse aumento é devido à maior quantidade de sólidos contidos no filme (RHIM *et al.*, 2009; ANDRADE-PIZARRO *et al.*, 2010).

**FIGURA 33:** LUMINOSIDADE ( $L^*$ ) PARA OS FILMES PRODUZIDOS COM CNF, CNF/ PVA, CNF/HDL E CNF/ PVA/HDL



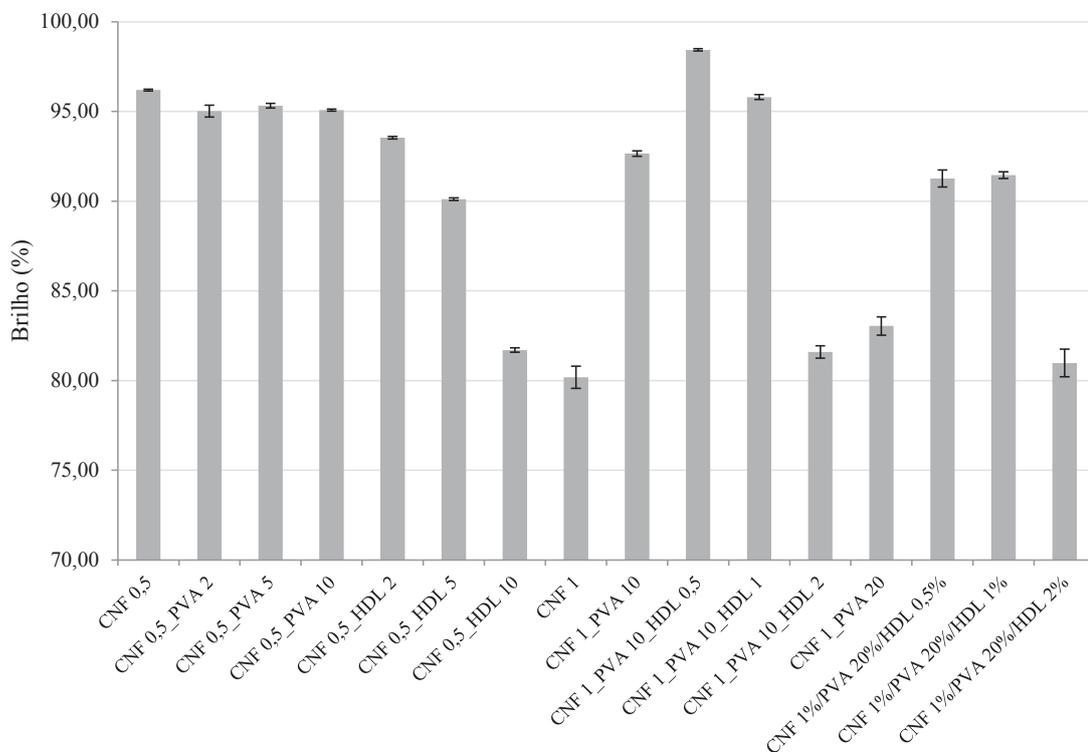
FONTE: A autora (2019).

A média de luminosidade para todas as amostras ficou em 98,03 com erro padrão de 0,38 (variando entre 99,38 e 94,33) este resultado demonstra que os filmes, independentemente da composição que possuem, apresentam valores próximos para luminosidades, evidenciando que neste quesito não haveria muita interferência no caso de alguma aplicação deste material.

A variação de brilho da superfície das amostras foi notadamente influenciada pela adição do HDL ao material. A adição do HDL torna o filme com aspecto esbranquiçado e fosco e isto influencia as medidas do brilho. Os resultados médios para o brilho ISO, juntamente com seus respectivos erros padrão (barra de erros), estão apresentados na Figura 34.

Para os filmes com CNF0,5 houve uma queda de 3%, 6% e 15%, no brilho superficial quando da adição de 2%, 5% e 10% de HDL respectivamente. Quanto à adição do PVA, sua influência no brilho foi muito pequena, sendo quedas da ordem de 1% para as três concentrações adicionadas. Com isso fica claro que, com o aumento na quantidade de sólidos dispersos no filme, há aumento na rugosidade da superfície e por consequência há maior dispersão da luz o que indica uma superfície com brilho menor.

**FIGURA 34:** BRILHO ISO PARA OS FILMES DE CNF PREPARADOS COM E SEM ADIÇÃO DE PVA, HDL E PVA/HDL.



FONTE: A autora (2019).

#### 5.4.3.6 Análise Termogravimétrica

A termogravimetria indica maior ou menor resistência térmica de um determinado material em relação a outro. Na Tabela 06, estão apresentados os valores de temperatura na máxima degradação ( $T_{m\acute{a}x}$ ) juntamente com sua perda de massa e resíduo, para os filmes ensaiados.

As análises termogravimétricas demonstram que a adição de PVA não altera significativamente a temperatura de máxima degradação, porém eleva a perda de massa. Este

comportamento é devido ao PVA ser um composto orgânico e por consequência é degradado juntamente com a CNF.

**TABELA 06:** DADOS DE TEMPERATURA NA MÁXIMA TAXA DE DEGRADAÇÃO ( $T_{MÁX}$ ) E PERCENTAGEM DE PERDA DE MASSA E RESÍDUO GERADO

Amostra	$T_{máx}$ (°C)	Massa ( $T_{máx}$ ) (%)	Resíduo (%)
CNF0,5	352	34	46,6
CNF0,5_PVA2	353	37	47,1
CNF0,5_PVA5	354	41	47,8
CNF0,5_PVA10	350	45	42,9
CNF0,5_HDL2	337	20	71,0
CNF0,5_HDL5	340	26	61,4
CNF0,5_HDL10	338	33	57,6
CNF1	350	37	37,8
CNF1_PVA2	342	33	47,2
CNF1_PVA5	345	37	32,1
CNF1_PVA10	347	41	30,5
CNF1_PVA20	349	40	30,5
CNF1_PVA10_HDL0,5	341	39	33,8
CNF1_PVA10_HDL1	335	26	36,6
CNF1_PVA10_HDL2	321	22	45,9
CNF1_PVA20_HDL0,5	345	34	35,8
CNF1_PVA20_HDL1	334	28	41,2
CNF1_PVA20_HDL2	325	26	38,3

FONTE: A autora (2019).

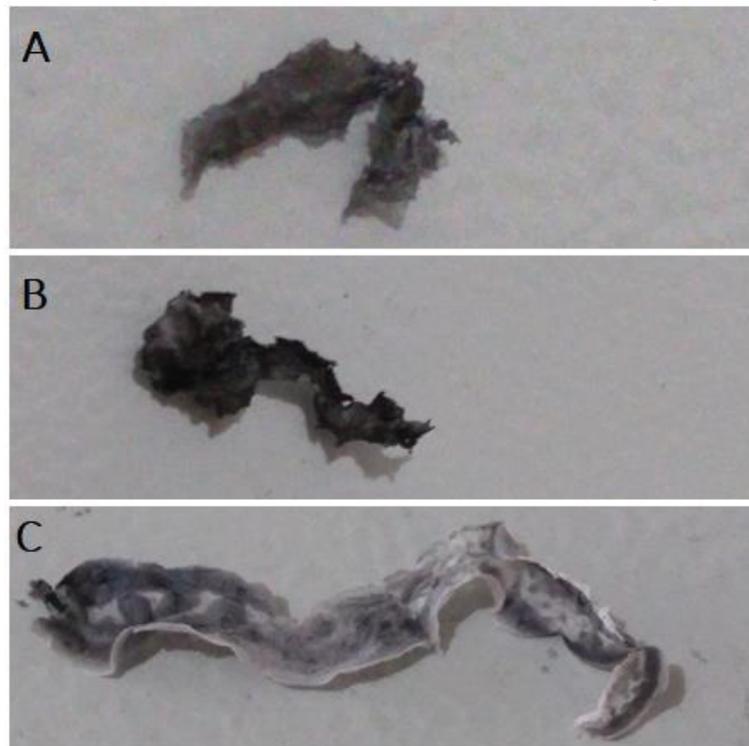
Quando há adição de HDL os resultados se mostram mais interessantes, pois as temperaturas na região de máxima degradação são bem menores que para os filmes contendo apenas CNF. Entretanto, a perda de massa se mostrou menor com a adição de maior quantidade de HDL. Este resultado indica que o HDL atua de forma a inibir a perda de massa do material, preservando o compósito, nas condições de análise aplicadas no ensaio.

#### 5.4.3.7 Ensaio de propagação de chama

No ensaio de propagação de chama realizado com os filmes produzidos, observa-se que os filmes queimam em uma velocidade muito alta o que dificultou a marcação precisa do tempo de queima. Entretanto, algumas observações puderam ser feitas quanto ao comportamento de queima do material.

As amostras contendo somente CNF (FIGURA 35 A) queimam muito rápido e formam cinzas escuras e leves. As amostras contendo a mistura CNF/PVA em sua composição queimam de forma tão rápida quanto a CNF pura e, também, geram cinzas escuras e leves (FIGURA 35 B). As amostras contendo HDL na composição queimam mais lentamente que as amostras sem HDL, e resultam em cinzas mais claras e aparentemente mais densas que as das amostras sem HDL na composição (FIGURA 35 C).

**FIGURA 35:** APARÊNCIA DAS CINZAS DOS FILMES APÓS ENSAIO DE QUEIMA.



FONTE: A autora (2019).

**A)** Cinzas do filme composto apenas por CNF; **B)** Cinzas do filme contendo a mistura CNF/PVA e **C)** Cinzas do filme contendo HDL em sua composição.

## 6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Após a realização dos ensaios e avaliação dos resultados obtidos no presente trabalho concluiu-se que:

- O tratamento mecânico de desfibrilação da celulose:
  - É eficiente na produção de fibras com dimensões nanométricas em espessura;
  - Diminui o Grau de Polimerização e Viscosidade da celulose em relação ao material de partida;
- O material nanofibrilado apresenta respostas diferentes às do material de partida em relação às dimensões, estabilidade térmica, viscosidade, grau de polimerização e cristalinidade;
- A CNF se mostra uma matéria-prima capaz de gerar novos materiais com características peculiares visando as mais diversas aplicações;
- A adição do PVA:
  - Melhora as condições de resistência à tração dos filmes;
  - Não mostra muita interferência em relação ao brilho e luminosidade superficial dos filmes;
  - Não altera a velocidade de queima do material;
- A adição de HDL:
  - Interfere diretamente na questão do brilho e luminosidade do material, uma vez que é um material particulado sendo misturado à suspensão de CNF, o que causa dispersão da luz incidente na superfície;
  - Diminui a velocidade de queima do material em comparação ao material contendo apenas CNF;
  - Altera as propriedades mecânicas de resistência à tração e a velocidade de queima do material, assim, se mostra uma opção a ser aproveitada em materiais que não demandem tanto de brilho e luminosidade;
  - Atua de forma a inibir a perda de massa do material, durante o ensaio de degradação térmica preservando o compósito;

- Independentemente da composição que possuem, os filmes apresentam valores para luminosidade muito próximos, exceto quando da adição do HDL, demonstrando que não haveria muita dificuldade no caso de alguma aplicação deste material;
- De maneira geral os filmes desenvolvidos, adicionados de PVA e HDL, possuem características peculiares quando comparados aos filmes formados apenas por CNF o que os torna um material com potencial futuro.

Após a avaliação geral do presente trabalho recomenda-se que:

- Uma vez que a CNF foi utilizada como matriz no material compósito aqui preparado, há necessidade de mais estudos visando o desenvolvimento e aprimoramento destes novos materiais;
- O material aqui desenvolvido e caracterizado se mostra em condições de ser aplicado em materiais de embalagem, onde a resistência à tração seja exigida;
- Uma película do filme pode ser aplicada sobre superfícies distintas com o intuito de diminuir a porosidade, melhorar a molhabilidade ou diminuir sua velocidade de queima.

## REFERÊNCIAS

- ABDUL, K.H.P.S.; BHAT, A.H.; IREANA, Y.AF. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. **Carbohydrate Polymers** 87:963-979, 2012.
- ABDUL, K.H.P.S.; DAVOUDPOUR, Y.; ISLAM, M.N. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 649–665, 2014.
- ABE, K.; IWAMOTO, S.; YANO, H. Obtaining Cellulose Nanofibers with a Uniform. **Biomacromolecules**. v. 8, (10), p. 3276–3278, 2007.
- AHMED, F. E.; LALIA, B. S.; HASHAIKEH, R. A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications. **Desalination**, v. 356, p. 15–30, 2015.
- AHN, Y. C.; PARK, S. K.; KIM, G. T.; et al., Development of high efficiency nanofilters made of nanofibers. **Current Applied Physics**, v. 6, n. 6 SPEC. ISS., p. 1030–1035, 2006.
- ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P., Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering: R: Reports**. v. 28, Issues 1–2, Pages 1-63, 2000.
- ANDRADE-PIZARRO, R.D.; SKURTYS, O.; OSORIO-LIRA, F. Effect of cellulose nanofibers concentration on mechanical, optical, and barrier properties of gelatin-based edible films. **Dyna** 191:219-226, 2010.
- ANDRADE, A.; NAMORA, S.F.; WOISKY, R.G.; WIEZEL, G.; NAJJAR, R.; SERTIÉ, J.A.A.; SILVA, D.O. Synthesis and characterization of a diruthenium-ibuprofenato complex comparing its anti-inflammatory activity with that of a copper(II)-ibuprofenato complex. **Journal of inorganic biochemistry**, v. 81, n. 1-2, p. 23–7, 2000.
- ANSETH, K. S.; METTERS, A. T.; BRYANT, S. J.; et al., In situ forming degradable networks and their application in tissue engineering and drug delivery. **J Control Release**, v. 78, n. 1–3, p. 199–209, 2002.
- AQUINO, F. J. T., **Degradação da Lignina Organossolve do *Eucalyptus grandis* e Pré-tratamento de Polpas de Celulose com Ozônio**. Tese. UFMG, Departamento de Química, Minas Gerais, p. 1-6, 1997.
- ARAÚJO, R. G.; PIRES, A. T. N. Nanocompósitos PVC/nanotubos de carbono: avaliação da resistividade elétrica e efeito do solvente utilizado na obtenção dos nanocompósitos nas propriedades térmicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 6, p. 839–843, 2013.
- ARRUDA, P. V.; RODRIGUES, R. C. L.B.; FELIPE, M. G. A. Glicerol - um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica.pdf. **Revista Analytica**, v. 26, p. 56–62, 2007.

ASHORI, A.; BABAEE, M.; JONOABI, M.; HAMZEH, Y. Solvent-free acetylation of cellulose nanofibers for improving compatibility and dispersion. **Carbohydrate Polymers**, v. 102, n. 1, p. 369–375, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL - ABTCP. Manual: Pasta Celulósica e Papel. São Paulo: ABTCP, 1994.

ASTM INTERNATIONAL. ASTM D882: Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. **ASTM Standards**, p. 12, 2012.

AZIZI, S.M.A.S.; ALLOIN, F.; SANCHEZ, J.Y.; EL KISSI, N.; DUFRESNE A. Preparation of cellulose whiskers reinforced nanocomposites from an organic medium suspension. **Macromolecules** 37(4):1386-1393, 2004.

BAHRAMI, S. B.; KORDESTANI, S. S.; MIRZADEH, H.; MANSOORI, P. Poly (vinyl alcohol) - Chitosan Blends: Preparation, Mechanical and Physical Properties, **Iranian Polymer Journal**, 12 (2), 139-146, 2003.

BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, 34(2), 306-319, 2011.

BECKER, C. M.; DICK, T. A.; WYPYCH, F.; SCHREKKER, H. S.; AMICO, S. C. Synergetic effect of LDH and glass fiber on the properties of two- and three-component epoxy composites. **Polymer Testing**, v. 31, n. 6, p. 741–747, 2012.

BEGUM K., AND I. M. A. Natural Fibre as a substitute to Synthetic Fibre in Polymer Composites: A Review. **Research Journal of Engineering Sciences**, v. 2, n. 3, p. 46–53, 2013.

BELTRÃO, N. B. M. Torta de Mamona (*Ricinus Communis* L.): Fertilizante e Alimento, **Comunicado Técnico**, Campina Grande, PB, 2002.

BERES, A.; PALINKO, I.; KIRICSI, I.; NAGY, J. B.; KIYOZUMI, Y.; MIZUKAMI, F.; Layered double hydroxides and their pillared derivatives – materials for solid base catalysis; synthesis and characterization. **Applied Catalysis. A**, 183, 237, 1999.

BHARDWAJ, N.; KUNDU, S. C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. **Biotechnology Advances**, v. 28, n. 3, p. 325–347, 2010.

BHARDWAJ, U.; DHAR, P.; KUMAR, A.; KATIYAR, V. Based Nanobiocomposites for Food Packaging. **Food Additives and Packaging**, p. 275–314, 2014.

BIERMANN, C., **Handbook of Pulping and Papermaking**. 2<sup>nd</sup> Edition, Academic Press, p. 754, 1996.

BLEDZKI, A. K. G. Composites reinforced with cellulose based fibers, **Progress in Polymer Science**, v. 24, Issue 2, p. 221–274, 1999.

BOOKER, N. A.; KEIR, D.; PRIESTLEY, A.; RITHCHIE, C. D.; SUDARMANA, D. L.; WOODS, M. A.; Sewage Clarification with Magnetite Particles. **Water Science Technology**, 123, 1703, 1991.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Artliber, 2002.

CARVALHO, C.L; VARELA, J. A. Construção e Caracterização de um Equipamento para Deposição de Filmes pela Técnica de “Dip Coating”. **Revista de Física Aplicada e Instrumentação**, v. 14, n. 4, 1999.

CASTELLÓ, M. L.; DWECK, J.; ARANDA, D. A G.; PEREIRA, R. C. L.; NETO, M. J. R. G. ZSM5 as a Potential Catalyst for Glycerol Pyrolysis. **Journal of Sustainable Bioenergy Systems**, v. 4, n. March, p. 61–67, 2014.

CHAKRABORTY, A.; MOHINI, S.; KORTSCHOT, M. Reinforcing potential of wood pulp-derived microfibrils in a PVA matrix. **Holzforschung**, v. 60, p. 53–58, 2006.

CHENG, Q.; WANG, S.; RIALS, TG. Poly (vinyl alcohol) nanocomposites reinforced with cellulose fibrils isolated by high intensity ultrasonication. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing** 40(2): 218-224, 2009.

CHIELLINI, E.; CINELLI, P.; IMAM, S. H.; MAO, L. Composite Films Based on Biorelated Agro-Industrial Waste and Poly(vinyl alcohol). Preparation and Mechanical Properties Characterization. **Biomacromolecules**, v. 2, n. 3, p. 1029–1037, 2001.

CHIELLINI, E.; CORTI, A.; D’ANTONE, S.; SOLARO, R. Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based materials. **Progress in Polymer Science**. v. 28, Issue 6, p. 963-1014, 2003.

CHINGA-CARRASCO, G., Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: The morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view. **Nanoscale Research Letters**. V. 6, p. 417, 2011,

COLSON, J.; BAUER, W.; MAYR, M.; FISCHER, W.; GINDL-ALTMUTTER, W. Morphology and rheology of cellulose nanofibrils derived from mixtures of pulp fibres and papermaking fines. **Cellulose**, v. 23, n. 4, p. 2439–2448, 2016.

CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS 8, 2005. Águas de Lindóia, SP. **Estimativa do grau de hidrólise do PVA através Transformada de Fourier**, p. 349 –350, 2005.

Disponível em: <

<https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=2ahUKEwi0nt7DzsXgAhWBHbkGHanJDhQQFjAAegQIBBAC&url=https%3A%2F%2Fwww.ipen.br%2Fbiblioteca%2Fcd%2Fcbpol%2F2005%2FPDF%2F343.pdf&usq=AOvVaw13tAwHxbRzlsulVQW2P-0h>>. Acesso em: 18 fev. 2019.

CORDEIRO, C. S. **Compostos lamelares como catalisadores heterogêneos em reações de (trans)esterificação (m)etílica**. Tese (Doutorado em Química), Setor de Ciências Exatas – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, p. 168, 2009.

CORRÊA, A. C.; DE TEIXEIRA, E. M.; PESSAN, L. A.; MATTOSO, L. H. C. Cellulose nanofibers from curaua fibers. **Cellulose**, v. 17, n. 6, p. 1183–1192, 2010.

COSTA, E. S.; MANSUR, H. S. Preparação e Caracterização de Blendas de Quitosana/Poli (Álcool Vinílico) Reticuladas Quimicamente com Glutaraldeído para Aplicação em Engenharia de em engenharia de tecido. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1460–1466, 2008.

COSTA, F. R.; LEUTERITZ, A.; WAGENKNECHT, U.; et al., Intercalation of Mg-Al layered double hydroxide by anionic surfactants: Preparation and characterization. **Applied Clay Science**, v. 38, n. 3–4, p. 153–164, 2008.

COSTA-JÚNIOR, E. S.; BARBOSA-STANCIOLI, E. F.; MANSUR, A. A. P.; VASCONCELOS, W. L.; MANSUR, H. S. Preparation and characterization of chitosan/poly(vinyl alcohol) chemically crosslinked blends for biomedical applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 3, p. 472–481, 2009.

COUTTS, R. S. P. A review of Australian research into natural fiber cement composites. **Cement and concrete composites**. v. 27, n. 5, p. 518-526, 2005.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B., Hidróxidos duplos lamelares - síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, 21, 300, 1998.

CUNHA, V. R. R.; MARIA, A.; FERREIRA, C., Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. **Química Nova**. v. 33, n. 1, p. 159–171, 2010.

CZVIKOVSKY, T.; HARGITAI, H.; RÁCZ, I.; CSUKAT, G. Reactive compatibilization in polymer alloys, recyclates and composites. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, v. 151, n. 1–4, p. 190–195, 1999.

DAMASIO, R. A. P. **Caracterização e aplicações de celuloses nanofibrilada (CNF) e nanocristalina (CNC)**. 90f. Dissertação. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2015.

DE ROSA, I.M.; KENNY, J.M.; MANIRUZZAMAN, M.; MONIRUZZAMAN, M.; MONTI, M.; PUGLIA, D.; SANTULLI, C.; SARASINI, F. Effect of chemical treatments on the mechanical and thermal behaviour of okra (*Abelmoschus esculentus*) fibres. **Composites Science and Technology**, v. 71, p. 246-254, 2011.

DEMERLIS, C. C.; SCHONEKER, D. R. Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA). **Food and chemical toxicology** : an international journal published for the British Industrial Biological Research Association, v. 41, n. 3, p. 319–26, 2003.

EICHHORN, S.J.; DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M.; MARCOVICH, N.E.; CAPADONA J.R.; ROWAN, S.J.; WEDER, C.; THIELEMANS, W.; ROMAN, M.; RENNECKAR, S.; GINDL, W.; VEIGEL, S.; KECKES, J.; YANO, H.; ABE, K.; NOGI, M.; NAKAGAITO, A. N.; MANGALAM, A.; SIMONSEN, J.; BENIGHT, A. S.; BISMARCK, A.; BERGLUND, L. A.; PEIJS, T. Review: Current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **Journal of Materials Science**, 45(1):1-33, 2010.

FAVIER, F.; CHANZY, H.; CAVAILLE, J.Y. Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers. **Macromolecules** 28(18):6365-6367, 1995.

FENGEL, D. Characterization of Cellulose by Deconvoluting the OH Valency Range In FTIR Spectra. **Holzforschung**, v. 46, n. 4, p. 283–288, 1992.

FENGEL, D. Influence of Water on the OH Valency Range in Deconvoluted FTIR Spectra of Cellulose. **Holzforschung**, v. 47, n. 2, p. 103–108, 1993.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. De Gruyter, 1989.

FERREIRA, C. R.; JUNIOR, M. F.; COLODETTE, J. L. Avaliação tecnológica de clones de eucalipto : parte 2 - qualidade da celulose branqueada Kraft para papel de imprimir e escrever. **Scientia Forestalis**, n. 71, p. 09-18, 2006.

FIRE, F. L., **Combustibility of Plastics**, EUA: Van Nostrand Reinhold, 1937.

FRENOT, A.; CHRONAKIS, I. S. Polymer nanofibers assembled by electrospinning. *Curr. Opin.* **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 8, p. 145–155, 2003.

FRONE, A.N.; BERLIOZ, S.; CHAILAN, J.F.; PANAITESCU, D.M. Morphology and thermal properties of PLA-cellulose nanofibers composites. **Carbohydrate Polymers** 91: 377-384, 2013.

FU, L.; ZHOU, P.; ZHANG, S.; YANG, G. Evaluation of bacterial nanocellulose-based uniform wound dressing for large area skin transplantation. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, n. 5, p. 2995–3000, 2013.

GALDEANO, M. C.; WILHELM, A. E.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Efeito do Processamento e das Condições Ambientais nas Propriedades de Matérias Biodegradáveis de Amido de Aveia. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 24, n. 1, p. 80–87, 2014.

GALLO, J. B.; AGNELLI, J. A. M. Aspectos do comportamento de polímeros em condições de incêndio. **Polímeros**, São Carlos, v. 8, n. 1, p. 23-38, Mar. 1998.

GANSTER, J.; FINK, H.P. Novel cellulose fiber reinforced thermoplastic materials. **Cellulose** 13, p. 271-280, 2006.

GONÇALEZ, J. C.; DOS SANTOS, G. L.; DA SILVA JUNIOR, F. G.; MARTINS, I. S.; COSTA, J. D. A. Relações entre dimensões de fibras e de densidade da madeira ao longo do tronco de *Eucalyptus urograndis*. **Scientia Forestalis**, v. 42, n. 101, p. 81–89, 2014.

GURUNATHAN, T.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 77, p. 1–25, 2015.

HABIBI, Y.; VIGNON, M. R., Optimization of cellouronic acid synthesis by TEMPO-mediated oxidation of cellulose III from sugar beet pulp. **Cellulose**. v. 15, p. 177, 2008.

HAI, L. V.; PARK, H. J.; SEO, Y. B.; Effect of PFI mill and Valley beater refining on cellulose degree of polymerization, alpha cellulose contents, and crystallinity of wood and cotton fibers. **Journal of Korea TAPPI**. v. 45, n. 4, p.27-33, 2013.

HAJJI, P., CAVAILLÉ, J.Y., FAVIER, V., GAUTHIER, C. AND VIGIER, G. Tensile behavior of nanocomposites from latex and cellulose whiskers. **Polymer Composite**. v. 17, p. 612–619, 1996.

HASSAN, E. A.; HASSAN, M. L.; OKSMAN, K. Improving bagasse pulp paper sheet properties with microfibrillated cellulose isolated from xylanase-treated bagasse. **Wood and Fiber Science**, v. 43, n. 1, p. 76–82, 2011.

HE, J. H.; WAN, Y. Q.; YU, J. Y. Scaling law in electrospinning: Relationship between electric current and solution flow rate. **Polymer**, v. 46, n. 8, p. 2799–2801, 2005.

HENRIKSSON, M.; HENRIKSSON, G.; BERGLUND, L.A.; LINDSTROM, T. An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. **European Polymer Journal**, v. 43(8), p. 3434-3441, 2007.

HICKEY, L.; KLOPROGGE, J. T.; FROST, R. L. The effects of various hydrothermal treatments on magnesium-aluminium hydrotalcites. **Journal of Materials Science**, v. 35, n. 17, p. 4347–4355, 2000.

HUANG, Z. M.; ZHANG, Y. Z.; KOTAKI, M.; RAMAKRISHNA, S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 15, p. 2223–2253, 2003.

HUBBE, M.A.; ROJAS, O.J.; LUCIA, L.A.; SAIN, M. Cellulosic nanocomposites: A review. **BioResources**. v. 3(3), p. 929-980, 2008.

HUNLEY, M.; LONG, T. E. Electrospinning functional nanoscale fibers: a perspective for the future. **Polymer international**, v. 57, n. April, p. 385–389, 2008.

IFUKU, S.; NOGI, M.; ABE, K., Preparation of chitin nanofibers with a uniform width as  $\alpha$ -chitin from crab shells. **Biomacromolecules**, v. 10, n. 6, p. 1584–1588, 2009.

IFUKU, S.; NOGI, M.; YOSHIOKA, M.; et al., Fibrillation of dried chitin into 10-20 nm nanofibers by a simple grinding method under acidic conditions. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 1, p. 134–139, 2010.

ASTM D-4243-16, A. Standard Test Method for Measurement of Average Viscometric Degree of Polymerization of New and Aged Electrical Papers and. **American National Standard**, v. 1, p. 1–7, 2016.

ASTM D882-18, A. Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. **American National Standard**, v. 1, p. 1–12, 2018.

IWAMOTO, S.; ABE, K.; YANO, H. The Effect of Hemicelluloses on Wood Pulp Nanofibrillation and Nanofiber Network Characteristics The Effect of Hemicelluloses on Wood Pulp Nanofibrillation and Nanofiber Network Characteristics. **Scanning Electron Microscopy**, p. 1022–1026, 2008.

IWAMOTO, S.; NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 89, n. 2, p. 461–466, 2007.

IWATAKE, A.; NOGI, M.; YANO, H. Cellulose nanofiber-reinforced polylactic acid. **Composites Science and Technology**, v. 68, p. 2103-2106, 2008.

JANARDHANAN, S.; SAIN, M. M. Isolation of Cellulose Microfibrils – an Enzymatic Approach. **Cellulose Microfibril Isolation BioResources**, v. 1, n. 2, p. 176–188, 2006.

KABOORANI, A.; RIEDL, B.; BLANCHET, P.; FELLIN, M.; HOSSEINAEI, O.; WANG, S. Nanocrystalline cellulose (NCC): A renewable nano-material for polyvinyl acetate (PVA) adhesive. **European Polymer Journal** 48:1829-1837, 2012.

KALIA, S.; BOUFI, S.; CELLI, A.; KANGO, S. Nanofibrillated cellulose: Surface modification and potential applications. **Colloid and Polymer Science**, v. 292, n. 1, p. 5–31, 2014.

KANNAN, S.; VELU, S.; RAMKUMAR, V.; SWAMY, C.S. Synthesis and physicochemical properties of cobalt aluminium hydrotalcites. **Journal of Materials Science**, v. 30, n. 6, p. 1462–1468, 1995

KANURY, **Introduction to Combustion Phenomena**, Gordon and Breach Science Publishers, 1977.

KARNANI, R.; KRISHNAN, M. O. H. A. N.; NARAYAN, R. Biofiber-Reinforced Polypropylene. **Composites**, v. 37, n. 2, 1997.

KELLY, C. M.; DEMERLIS, C. C.; SCHONEKER, D. R.; BORZELLECA, J. F. Subchronic toxicity study in rats and genotoxicity tests with polyvinyl alcohol. **Food and Chemical Toxicology**, v. 41, n. 5, p. 719–727, 2003.

KIM, B.; PEPPAS, N. A. Synthesis and characterization of pH-sensitive glycopolymers for oral drug delivery systems. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, v. 13, n. 11, p. 1271–1281, 2002.

KISONEN, V.; PRAKOBNA, K.; XU, C.; SALMINEN, A.; MIKKONEN, K.S.; VALTAKARI, D.; EKLUND, P.; SEPPÄLÄ, J.; TENKANEN, M.; WILLFÖR, S. Composite films of nanofibrillated cellulose and O-acetyl galactoglucomannan (GGM) coated with succinic esters of GGM showing potential as barrier material in food packaging. *Journal of Materials Science*. 50(8):3189-3199, 2015.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; ANZALDO, J. H.; ANDRADE, A. **Química da Madeira**. 86f, (Manual Didático). Curso de Engenharia Florestal, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

KUMODE, M. M. N.; MUNIZ, G. I. B.; MAGALHÃES W. L.E.; SATYANARAYANA G. K., Microfibrillated nanocellulose from balsa tree as potential reinforcement in the preparation of ‘green’ composites with castor seed cake *Journal of Cleaner Production*, v. 149, p. 1157e1163, 2017.

LANNUTTI, J.; RENEKER, D.; MA, T.; TOMASKO, D.; FARSON, D. Electrospinning for tissue engineering scaffolds. *Materials Science and Engineering C*, v. 27, n. 3, p. 504–509, 2007.

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

LEE, S.Y.; MOHAN, D.J.; KANG, I.A.; DOH, G.H.; LEE, S.; HAN, S.O. Nanocellulose reinforced PVA composite films: effects of acid treatment and filler loading. *Fiber and Polymers*, v. 10(1), p. 77-82, 2009.

LENDLEIN, A.; SISSON, A. **Handbook of biodegradable polymers: isolation, synthesis, characterization and applications**. John Wiley & Sons, 405p. 2011.

LENGOWSKI, E.C., **Caracterização e predição da cristalinidade de celulose através de espectroscopia no infravermelho e análise multivariada**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 108p. 2012.

LI, W.; WU, Q.; ZHAO, X.; HUANG, Z.; CAO, J.; LI, J.; LIU, S. Enhanced thermal and mechanical properties of PVA composites formed with filamentous nanocellulose fibrils. *Carbohydrate Polymers* 113:403-410, 2014.

LIN, L. Y.; LEE, J. H.; HONG, C. E.; YOO, G. H.; ADVANI, S. G. Preparation and characterization of layered silicate/glass fiber/epoxy hybrid nanocomposites via vacuum-assisted resin transfer molding (VARTM). *Composites Science and Technology*, v. 66, n. 13, p. 2116–2125, 2006.

LINDSTROM, T.; NADERI, A.; WIBERG, A. Large Scale Applications of Nanocellulosic Materials - A Comprehensive Review. **Journal of Korea Technical Association of The Pulp and Paper Industry**, v. 47, n. 6, p. 5–21, 2015.

LU, J., WANG, T., & DRZAL, L. T., Preparation and properties of microfibrillated cellulose polyvinyl alcohol composite materials. **Composites: Part A**, 39, 738–746, 2008.

MANJU, G. N.; GIGI, M. C.; ANIRUDHAN, T. S.; Hydrotalcite as adsorbent for the removal of chromium (VI) from aqueous media: Equilibrium studies. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 6, p. 134, 1999.

MANO, E. B., **Polímeros como Materiais de Engenharia**. São Paulo, SP: Editora Edgard Blücher LTDA, 1991.

MANSUR, A. A. P. **Mecanismos Físico-Químicos de Aderência na Interface Argamassa Modificada com Polímeros/Cerâmica de Revestimento**, Tese (Doutorado Engenharia Metalúrgica) – Escola de Engenharia da UFMG. Universidade Federal De Minas Gerais. 2007.

MANSUR, H. S.; SADAHIRA, C. M.; SOUZA, A. N.; MANSUR, A. A. P. FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde. **Materials Science and Engineering C**, v. 28, n. 4, p. 539–548, 2008.

MARANGONI, R. **Materiais multifuncionais obtidos a partir da intercalação de corantes aniônicos em hidróxidos duplos e hidroxissais lamelares e dispersos em polímeros**. Tese (Doutorado em Química) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Curitiba, 2009.

MATSUMOTO, H.; TANIOKA, A. Functionality in electrospun nanofibrous membranes based on fiber's size, surface area, and molecular orientation. **Membranes**, v. 1, n. 3, p. 249–264, 2011.

MAZUNDAR, S. K. **Composite manufacturing: material, product, and processing engineering**. New York: CRC Press, 1991.

MILANEZ, A. F.; LUIS, J.; ANA, C. Condições ótimas para branquear polpa kraft de eucalipto com uma sequência de três estágios. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 36, n. 78, p. 105-113, Jun. 2008.

MILES, D. C. E.; BRISTON, J. H. **Tecnologia dos Polímeros**. Editora Polígono S.A, São Paulo, 1975.

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

MTIBE A; LINGANISO LZ; MATHEW AP; OKSMAN, K; JOHN MJ; ANANDJIWALA RD. A comparative study on properties of micro and nanopapers produced from cellulose and cellulose nanofibres. **Carbohydrate Polymers**, (Worcester), v. 118, p. 1–8, 2015.

MURPHY, J., **Additives for Plastics Handbook**. Elsevier Advanced Technology. Oxford. England. 1996.

NADERI, A.; LINDSTRÖM, T. Carboxymethylated nanofibrillated cellulose: Effect of monovalent electrolytes on the rheological properties. **Cellulose**, v. 21, n. 5, p. 3507–3514, 2014.

NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. Novel high-strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nano-order-unit web-like network structure. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 80, n. 1, p. 155–159, 2005.

NARAYAN, R. Biomass (Renewable) Resources for Production of Materials, Chemicals and Fuels. **Symposium A Quarterly Journal** In: Modern Foreign Literatures, 1992.

NETO, WPF; SILVÉRIO, HA, DANTAS, NO, PASQUINI, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – Soy hulls Wilson Pires Flauzin. **Industrial Crops and Products**, (St Martin d'Herès), 42, p. 480–488, 2013.

NEWMAN, R. H., Crystalline Forms of Cellulose in Softwoods and Hardwoods. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 14, n. 3, p. 451–466, 1994.

NEWMAN, R. H., Stimulation of the Relative Proportions of Cellulose I $\alpha$  e I $\beta$  in Wood by <sup>13</sup>C NMR Spectroscopy. **Holsforschung**, v. 53, p. 335–340, 1999.

NISHINO, TAKASHI; IKUYO MATSUDA, A.; HIRAO, K. All-Cellulose Composite. **Macromolecules**, v. 37, n. 20, p. 7683–7687, 2004.

NISHIO Y, HARATANI T, TAKAHASHI T. Cellulose/poly(vinyl alcohol) blends: an estimation of thermodynamic polymer–polymer interaction by melting point depression analysis. **Macromolecules**, v. 22, p. 2547–9, 1989.

NISHIO, Y.; MANLEY, R. S. J. Cellulose-poly(vinyl alcohol) blends prepared from solutions in N,N-dimethylacetamide-lithium chloride. **Macromolecules**, v. 21, n. 5, p. 1270–1277, 1988.

NOGI, M.; HANDA, K.; NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. Optically transparent bionanofiber composites with low sensitivity to refractive index of the polymer matrix. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 24, p. 1–3, 2005.

OGAWA, M.; KAIHO, H. Homogeneous precipitation of uniform hydrotalcite particles. **Langmuir**, v. 18, n. 11, p. 4240–4242, 2002.

OKIYAMA, A; MOTOKI, M.; YAMANAKA, S. Bacterial Cellulose IV. Application to Processed Foods. **Food Hydrocolloids**, v. 6, n. 6, p. 503–511, 1993.

OLANREWAJU, J.; NEWALKAR, B. L.; MANCINO, C.; KOMARNENI, S. Simplified synthesis of nitrate form of layered double hydroxide. **Materials Letters**, v. 45, n. 6, p. 307–310, 2000.

PARK, M.; LEE, C. IL; LEE, E. J.; et al., Layered double hydroxides as potential solid base for beneficial remediation of endosulfan-contaminated soils. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, n. 2–3, p. 513–516, 2004.

PENG, Y.; GARDNER, D.J.; HAN, Y.; KIZILTAS, A.; CAI, Z.; TSHABALALA, M.A. Influence of drying method on the material properties of nanocellulose I: thermostability and crystallinity. **Cellulose**, v. 20, p. 2379-2392, 2013.

PEPPAS, N. A.; MONGIA, N. K. Ultrapure poly (vinyl alcohol) hydrogels with mucoadhesive delivery characteristics. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 43, p. 51–58, 1997.

PEPPAS, N. A.; SAHLIN, J. J. Hydrogels as mucoadhesive and bioadhesive materials: A review. **Biomaterials**, v. 17, n. 16, p. 1553–1561, 1996.

PERESIN, M.S.; HABIBI, Y.; ZOPPE, J.O.; PAWLAK, J.J.; ROJAS, OJ. Nanofiber composites of polyvinyl alcohol and cellulose nanocrystals: manufacture and characterization. **Biomacromolecules**. v. 11, p. 674-68, 2010.

PILÓ-VELOSO, D.; NASCIMENTO, E.A.; MORAIS, S. A. L. Isolamento e análise estrutural de ligninas. **Química Nova**, v. 16, n. 5, 1993.

PÖHLER, T.; LAPPALAINEN, T.; TAMMELIN, T.; et al., Influence of fibrillation method on the character of nanofibrillated cellulose (CNF). International Conference on Nanotechnology for the Forest Products Industry 2010, p. 437–458, 2010.

POPIOLSKI, T. M. **Avaliação da Incorporação de Nanopartículas de Ouro em Filmes Automontados de Polieletrólitos Fracos**. Dissertação (Mestrado em Materiais), Universidade de Caxias do Sul, p. 72, 2011.

POTULSKI, D. C. Influência da incorporação de celulose microfibrilada nas propriedades de resistência mecânicas do papel, **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 42, n. 103, p. 345-351, set. 2014

QING Y; SABO R; ZHU JY; AGARWAL U; CAI Z; WU Y. A comparative study of cellulose nanofibrils disintegrated via multiple processing approaches. **Carbohydrate Polymers**, (Worcester), 97, p. 226–234, 2013.

QIU, K.; NETRAVALI, A. NFabrication and characterization of biodegradable composites based on microfibrillated cellulose and polyvinyl alcohol. **Composites Science and Technology**, v. 72, p. 1588-1594, 2012.

QUA, E. H., HORNSBY, P. R., SHARMA, H. S. S., LYONS, G., & MCCALL, R. D., Preparation and characterization of poly(vinyl alcohol) nanocomposites made from cellulose nanofibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 113, p. 2238–2247, 2009.

RABELLO, M. **Aditivação de Polímeros**. 1<sup>a</sup> ed. Artliber Editora Ltda. São Paulo, 2000.

RAJAMATHI, M.; THOMAS, G. S.; KAMATH, P. V. The many ways of making anionic clays. **Journal of Chemical Sciences**, v. 113, n. 5, p. 671–680, 2001.

RAMOS, L. P., Steam Treatment and Enzymatic Hydrolysis of *Eucalyptus viminalis* Labill. **Tese de Doutorado**, University of Ottawa, Ottawa, Canada, 1992.

RENEKER, D. H.; CHUN, I. Nanometer diameter fibers of polymer, produced by electrospinning. **Nanotechnology**, v. 7, p. 216–223, 1996.

RENEKER, D. H.; YARIN, A. L. Electrospinning jets and polymer nanofibers. **Polymer**, v. 49, n. 10, p. 2387–2425, 2008.

RENEKER, D. H.; YARIN, A. L.; FONG, H.; KOOMBHONGSE, S. Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning. **Journal of Applied Physics**, v. 87, n. 9, p. 4531–4547, 2000.

RHIM, J.W.; HONG, S.I.; HA, C.S. Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films. **LWT - Food Science and Technology**, v. 42, p. 612-617, 2009.

RIVES, V. Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products. **Materials Chemistry and Physics**, 75(1-3), 19–25, 2002.

RODOLFO JR., A., NUNES, L. R., WAGNER, O., **Tecnologia do PVC**, 2<sup>a</sup> ed., Revista Ampliada, São Paulo: Pro Editores e Braskem, 2006.

RODWELL, D. E.; KELLY, C. M.; DEMERLIS, C. C.; SCHONEKER, D. R.; BORZELLECA, J. F. Effects of polyvinyl alcohol administered in the diet to rats on fertility, early embryonic development, growth and development. **Food and Chemical Toxicology**, v. 41, p. 729–737, 2003.

ROOHANI, M.; HABIBI, Y.; BELGACEM, N.M.; EBRAHIM, G.; KARIMI, A.N.; DUFRESNE, A. Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers nanocomposites. **European Polymer Journal**. 44(8):2489- 2498, 2008.

ROY, A. DE; FORANO, C.; EL MALKI, K.; BESSE, J. P. – Anionic Clays: Trends in Pillaring Chemistry, **Revista Van Nostrand Reinhold**, 2, p. 108-169, New York 1992.

SAMIR MASA DUFRESNE A, A. F. Review of Recent Research into Cellulosic Whisker, Their Properties and Their Application in Nanocomposites Field. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 612–626, 2005.

SAPALIDIS, A. A.; KATSAROS, F. K.; ROMANOS, G. E.; KAKIZIS, N. K.; KANELLOPOULOS, N. K. Preparation and characterization of novel poly-(vinyl alcohol)-Zostera flakes composites for packaging applications. **Composites Part B: Engineering**, v. 38, n. 3, p. 398–404, 2007.

SATYANARAYANA, K. G.; ARIZAGA, G. G. C.; WYPYCH, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers-An overview. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 34, n. 9, p. 982–1021, 2009.

SCHREUDER-GIBSON, H.; GIBSON, P.; SENECAI; et al., Protective textile materials based on electrospun nanofibers. **Journal of Advanced Materials**, v. 34, n. 3, p. 44–55, 2002.

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**, v. 29, n. 10, p. 786-794, 1959.

SEHAQUI, H.; ZHOU, Q.; BERGLUND, L. A. High-porosity aerogels of high specific surface area prepared from nanofibrillated cellulose (CNF). **Composites Science and Technology**, v. 71, n. 13, p. 1593–1599, 2011.

SEIDA, Y.; NAKANO, Y.; Removal of phosphate by layered double hydroxides containing iron. **Water Research**, v. 36, p. 1306, 2002.

SHAW, D.J., **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**. 4<sup>th</sup> Edition. Butterworth-Heinemann. Oxford. p. 159. 1992.

SHI, Z.; ZANG, S.; JIANG, F., In situ nano-assembly of bacterial cellulose–polyaniline composites. **RSC Advances**, v. 2, p. 1040, 2012.

SIEMANN, U. Solvent cast technology - A versatile tool for thin film production. **Progress in Colloid and Polymer Science**, v. 130, n. June, p. 1–14, 2005.

SILVA, RAFAEL; SHIRANI K. HARAGUCHI; EDVANI C. MUNIZ; ADLEY F. RUBIRA. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 703–716, 2009.

SIQUEIRA, G.; ABDILLAHI, H.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. High reinforcing capability cellulose nanocrystals extracted from *Syngonanthus nitens* (Capim Dourado). **Cellulose**, v. 17, n. 2, p. 289–298, 2010.

SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 459–494, 2010.

SJÖSTRÖM, E. **Wood Chemistry - Fundamentals and Fundamentals and Applications**. 2nd ed. New York: Harcourt Brace Jovanovich, 1993.

SPARNINS, E. **Mechanical properties of flax fibers and their composites**. Tese (Doutorado Mechanical Engineering) - Division of Polymer Engineering Department of Applied Physics and Luleå, University of Technology, SWEDEN, 2009.

SPENCE, K.L.; VENDITTI, R.A.; 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, 2010.

STELTE, W.; SANADI, A. R. Preparation and characterization of cellulose nanofibers from two commercial hardwood and softwood pulps. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 24, p. 11211–11219, 2009.

SUDHAMANI, S. R.; PRASAD, M. S.; UDAYA SANKAR, K. DSC and FTIR studies on Gellan and polyvinyl alcohol (PVA) blend films. **Food Hydrocolloids**, v. 17, n. 3, p. 245–250, 2003.

SUGIYAMA, J.; PERSSON, J.; CHANZY, H. Combined infrared and electron diffraction study of the polymorphism of native celluloses. **Macromolecules**, v. 24, n. 9, p. 2461–2466, 1991.

SYVERUD, K.; CHINGA-CARRASCO, G.; 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, n. 3, p. 1033–1038, 2011.

TAPPI STANDARD, TAPPI WI3021. Standard Terms and Their Definition for Cellulose Nanomaterial. 2017.

THAKUR, V.K.; THAKUR, M.K. **Advanced Structured Materials: Eco-friendly polymer nanocomposites: processing and properties**. Springer, 579p, 2015.

THERON, S. A.; YARIN, A. L.; ZUSSMAN, E.; KROLL, E. Multiple jets in electrospinning: Experiment and modeling. **Polymer**, v. 46, n. 9, p. 2889–2899, 2005.

TITA, S. P. S.; PAIVA, J. M. F. DE; FROLLINI, E. Resistência ao Impacto e Outras Propriedades de Compósitos Lignocelulósicos: Matrizes Termofixas Fenólicas Reforçadas com Fibras de Bagaço de Cana-de-açúcar. **Polímeros**, v. 12, n. 4, p. 228–239, 2002.

TONG, X.; ZHENG, J.; LU, Y.; ZHANG, Z.; CHENG, H. Swelling and mechanical behaviors of carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) hybrid hydrogels. **Materials Letters**, v. 61, n. 8–9, p. 1704–1706, 2007.

TONOLI, G. H. D.; TEIXEIRA, E. M.; CORRÊA, A. C.; et al., Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraft pulp: Preparation and properties. *Carbohydrate Polymers*, v. 89, n. 1, p. 80–88, 2012.

TORVINEN, K.; HELIN, T.; KIISKINEN, H.; HELLEN, E.; HOHENTHAL, K.; KETOJA, J. **Nanofibrillated cellulose as a strength additive in filler-rich SC paper**. Proc. Technical Association of Pulp and Paper, Nanotechnology of renewable materials conference, 2011.

TRINKAUS-RANDALL, V.; NUGENT, M. A. Biological response to a synthetic cornea. *Journal of Controlled Release*, v. 53, n. 1–3, p. 205–214, 1998.

TROMBINI, R. C., **Desenvolvimento e Caracterizações de Composições Polipropileno/Cargas Retardantes de Chama**, Tese, UFSCar, Faculdade de Engenharia dos Materiais, 2004.

VACCARI, A.; Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. *Catal. Today*, 53, 41, 1998.

VARSHNEY, L. Role of natural polysaccharides in radiation formation of PVA-hydrogel wound dressing. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 255, n. 2, p. 343–349, 2007.

VIANA, L. C. **Desenvolvimento de filmes celulósicos nanoestruturados a partir da polpa kraft de Pinus sp.** Tese (Doutorado) - Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 125p. 2013.

VILLANOVA, J. C. O.; AYRES, E.; CARVALHO, S. M., Pharmaceutical acrylic beads obtained by suspension polymerization containing cellulose nanowhiskers as excipient for drug delivery. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, v. 42, n. 4, p. 406–415, 2011.

VISAKH, P.M.; THOMAS, S.; OKSMAN, K.; MATHEW, A.P. Effect of cellulose nanofibers isolated from bamboo pulp residue on vulcanized natural rubber. *Bioresources*. v. 7(2), p. 2156-2168, 2012.

VON HARTMAN, S.; HEIKKILA, E.; LANGE, C.; FARDIM, P. Potential applications of hybrid layered double hydroxide particles in pulp and paper production. *BioResources*, 9 (2), 2274–2288, 2014.

VROMAN, I.; TIGHZERT, L. Review: Biodegradable Polymers. *Materials*. v. 2, p. 307-344, 2009.

WAN, E.; GALEMBECK, E. Como se fazem macromoléculas: a conectividade das substâncias químicas. *Química Nova na Escola*, v. Edição Esp, p. 5–8, 2001.

WANG, Q. Q.; ZHU, J. Y.; GLEISNER, R.; et al., Morphological development of cellulose fibrils of a bleached eucalyptus pulp by mechanical fibrillation. *Cellulose*, v. 19, n. 5, p. 1631–1643, 2012.

WOEHL, M. A.; CANESTRARO, C. D.; MIKOWSKI, A.; et al., Bionanocomposites of thermoplastic starch reinforced with bacterial cellulose nanofibres: Effect of enzymatic treatment on mechanical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, n. 3, p. 866–873, 2010.

WYPYCH, F.; ARÍZAGA G. G. C.; SATYANARAYANA, K. G.; Synthetic layered materials/polymer nanocomposites. In: Sabu Thomas and Gennady Zaikov. (Org.). **Polymer Nanocomposite Research Advances**. 1 ed. New York: Nova Science Publishers, Inc., v. 1, p. 94-143, 2008.

WYPYCH, F.; **International Conference on Advanced Materials and Composites**, Trivandrum, Oct 24-26, 2007.

YANG, H.; XU, S.; JIANG, L.; DAN, Y. Thermal decomposition behavior of poly (vinyl alcohol) with different hydroxyl content. **Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics**, v. 51, n. 3, p. 464–480, 2012.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D.H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel** v. 86, p. 1781–1788, 2007.

YANO H.; NAKAGAITO A. N. The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites. **Applied Physics A – Materials Science & Processing**. n.78, p. 547–552, 2004.

YOUSEFI, H.; FAEZIPOUR, M.; HEDJAZI, S.; MOUSAVI, M. M.; AZUSA, Y.; HEIDARI, A. H. Comparative study of paper and nanopaper properties prepared from bacterial cellulose nanofibers and fibers/ground cellulose nanofibers of canola straw. **Industrial Crops and Products**, v. 43(1), p. 732–737, 2013.

ZHU, J.; YUAN, P.; HE, H.; et al., In situ synthesis of surfactant/silane-modified hydrotalcites. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 319, n. 2, p. 498–504, 2008.

ZIMMERMANN, T.; BORDEANU, N.; STRUB, E. Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 4, p. 1086–1093, 2010.

ZIMMERMANN, T., POHLER, E. AND GEIGER, T. Cellulose fibrils for polymer reinforcement. **Advanced Engineering Materials**, v. 6, p. 754–761, 2004.

ZUSSMAN, E.; THERON, A.; YARIN, A. L. Formation of nanofiber crossbars in electrospinning. **Applied Physics Letters**, v. 82, n. 6, p. 973–975, 2003.