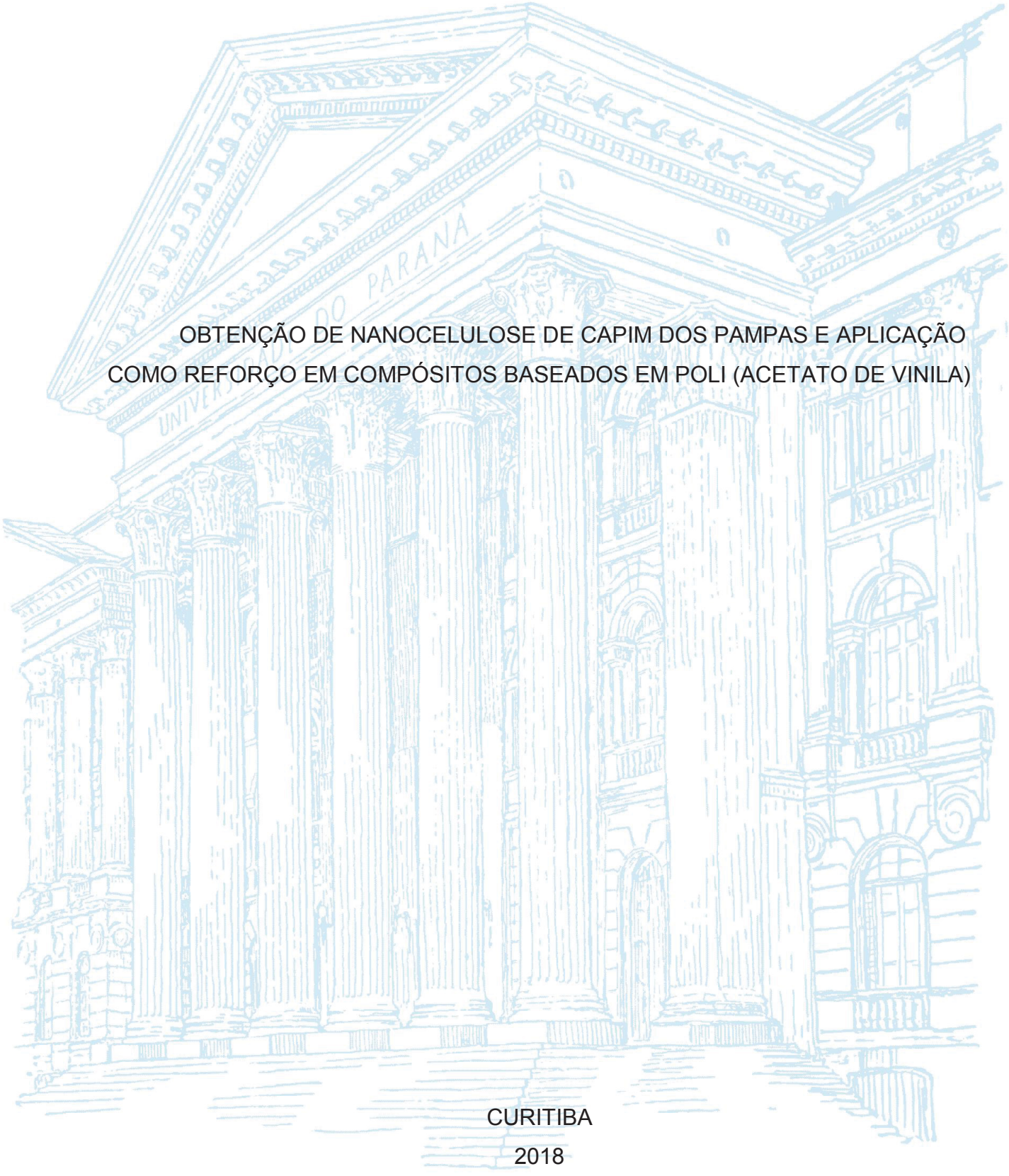
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ALINE CALDONAZO SANLORENZI



OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE DE CAPIM DOS PAMPAS E APLICAÇÃO COMO REFORÇO EM COMPÓSITOS BASEADOS EM POLI (ACETATO DE VINILA)

CURITIBA

2018

ALINE CALDONAZO SANLORENZI

OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE DE CAPIM DOS PAMPAS E APLICAÇÃO COMO REFORÇO EM COMPÓSITOS BASEADOS EM POLI (ACETATO DE VINILA)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, no Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientadora: Prof.ª Dra. Thais Helena Sydenstricker Flores-Sahagun

Co-orientador: Prof. Dr. Harrison Lourenço Corrêa

CURITIBA

2018

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO SISTEMA DE
BIBLIOTECAS/UFPR BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

C146o Caldonazo, Aline
Obtenção de nanocelulose de capim dos pampas e aplicação como reforço em compósitos baseados em poli (acetato de vinila) / Aline Caldonazo. – Curitiba, 2018.
85 p. : il. color. ; 30 cm.

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

Orientadora: Thais Helena Sydenstricker Flores-Sahagun.
Coorientador: Harrison Lourenço Corrêa.

1. Nanocelulose de capim-dos-pampas. 2. Nanofibras de capim-dospampas. 3. Compósitos de PVAc. ➢ Nanocompósitos de PVAc. 5. Poliacetato de vinila. I. Universidade Federal do Paraná. II. Flores-Sahagun, Thais Helena Sydenstricker. III. Corrêa, Harrison Lourenço. IV. Título.

CDD: 547

Bibliotecária: Romilda Santos - CRB-9/1214

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

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da banca examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **ALINE CALDONAZO SANLORENZI** intitulada: **OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE DE CAPIM DOS PAMPAS E APLICAÇÃO COMO REFORÇO EM COMPÓSITOS BASEADOS EM POLI(ACETATO DE VINILA),** após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa.

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

CURITIBA, 27 de Fevereiro de 2018.

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

ADRIANO SCHEID
Avaliador Externo (UFPR)

ROSA MARIA JIMENEZ AMEZCUA
Avaliador Externo (UDG)

MARCO AURÉLIO DA SILVA CARVALHO FILHO
Avaliador Externo (UP)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela vida e pelas oportunidades.

Minha filha Manuela que me fortalece e entende minha ausência devido aos estudos e ensaios nos laboratórios.

Aos meus pais e irmãos por me apoiarem em todas as minhas decisões.

A Universidade Federal do Paraná pela oportunidade e disponibilidade na utilização dos laboratórios.

A Universidade de Guadalajara pelas análises realizadas através do grupo de pesquisa de nanocelulose.

A Professora e Orientadora Dra. Thais Helena Sydenstricker Flores-Sahagun pela atenção, ensinamentos e paciência em todas as fases das pesquisas.

Ao Professor e Co-orientador Dr. Harrison Lourenço Correia pelas correções, dúvidas e atenção em todas as fases do trabalho.

As amigas Márcia e Jaqueline, pelo companheirismo, ajuda nas análises e na organização do trabalho.

A amiga e pesquisadora Talita Szlapak Franco por todo apoio, dedicação e atenção durante todas as etapas de análise.

Aos profissionais e professores da Engenharia Florestal por disponibilizarem o laboratório e auxiliarem nas análises.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná, pelas análises realizadas, em especial ao Físico Érico pela atenção, profissionalismo e dedicação nos ensaios realizados.

Ao Laboratório de Física da Universidade Federal do Paraná pelas análises de Difração de Raios-x, em especial ao Técnico Daniel pela atenção e ensaios realizados.

Agradeço a Capes pelo apoio financeiro.

E a todos que direta ou indiretamente participaram na execução deste trabalho.

RESUMO

O objetivo deste estudo foi preparar e caracterizar a nanocelulose das fibras do capim-dos-pampas (*Cortaderiaselloana*), material lignocelulósico alternativo e pouco estudado. A análise de caracterização química da fibra permitiu quantificar teores de umidade, cinzas, solúveis, extrativos e lignina. Na fibra foram realizados os ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para estudar a estrutura do capim-dos-pampas. A presença dos grupos orgânicos na fibra foi determinada por Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Foram realizados três tipos de tratamentos para o processo de deslignificação das fibras através do ataque químico (clorito de sódio, hidróxido de sódio juntamente com clorito de sódio e hidróxido de sódio com o peróxido de hidrogênio) e para avaliar a efetividade dos tratamentos, foi realizada a determinação do número *Kappa* para quantificar o teor de lignina presente nas fibras após os tratamentos antes da preparação da nanocelulose no moinho. As nanoceluloses de capim-do-pampas foram obtidas por 5 e 10 passes no moinho desfibrilador Super Masscolloider Masuko Sangyo. A análise através da microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostrou que foi possível obter celulose em escala nanométrica. A variação do número de passes pelo moinho, assim como o tipo de tratamento utilizado para a deslignificação das fibras, influenciou na quantidade de nanocelulose encontrada nas suspensões produzidas pelo moinho. Através das análises de FTIR, foi possível identificar os grupos químicos ainda presentes nas três amostras de nanocelulose. O índice de cristalinidade das amostras de nanocelulose foi determinado através das análises de Raios-x. Compósitos à base de PVAc contendo 1, 1,25 e 1,5% de nanocelulose foram preparados e suas superfícies de fratura em testes de tração foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura.

Palavras-chave: Nanocelulose de capim-dos-pampas. Nanofibras de capim-dos-pampas. Compósitos de PVAc. Nanocompósitos de PVAc. Poliacetato de vinila.

ABSTRACT

The aim of this work was to prepare and characterize nanocellulose of capim-dos-pampas (*Cortaderiaselloana*), a not well known alternative lignocellulosic material. The chemical characterization of the fiber allowed the quantification of water content, ashes, solubles, extratives and lignin. Scanning electron miscroscopy (SEM) was used to study the capim-dos-pampas structure. The presence of organic groups in the fiber was determined by Infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR). Three types of treatments were carried out to delignify the fibers through chemical attack (sodium chlorite, sodium hydroxide with sodium chlorite and sodium hydroxide with hydrogen peroxide) and to evaluate the effectivenes of the treatments. The Kappa number was determined to quantify the lignin content in the fiber after the treatments and before the nanocellulose preparation in the mill. Nanocellulose samples of capim-dos-pampas were obtained in 5 or 10 passes in the defribillator mill Super Masscolloider Masuko Sangyo. FTIR was used to identify the chemical group sof the three samples of nanocellulose. The crystallinity index was determined through x-ray analysis. Transmission electronic microscopy (TEM) analysis showed that nanofibrillated cellulose was obtained in nanometrics cale. The variation of the passes number in the mill, as well as the type of treatment used to delignify the fibers influenced in the amount of nanocellulose found in the suspensions produced in the mill. FTIR was used to identify the chemical groups present in the three nanocellulose samples. The crystallinity index was determined through x-ray analysis. PVAc composites containing 1, 1.25 and 1.5% of nanocellulose were prepared and the fracture surfaces obtained in tensile tests were analy sed by SEM.

Key-words: Capim-dos-pampas nanocellulose. Capim-dos-pampas nanofibers. PVAc composites. PVAc nanocomposites. Vinyl poliacetate.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ESTRUTURA HIERÁRQUICA DA MADEIRA 19
FIGURA 2 - ESTRUTURA MOLECULAR DO POLÍMERO DE CELULOSE 20
FIGURA 3 - ESTRUTURA DA PAREDE CELULAR DA PLANTA E SEÇÃO TRANSVERSAL DE MICROFIBRILAS 21
FIGURA 4 - COMPONENTES MONOMÉRICOS DAS HEMICELULOSES 22
FIGURA 5 - MODELO ESTRUTURAL DE LIGNINA DE FAIA 23
FIGURA 6 - O CAPIM-DOS-PAMPAS 25
FIGURA 7 - LOCALIZAÇÃO DAS NANOCELULOSES NA ESTRUTURA DA MADEIRA 28
FIGURA 8 - MOINHO SANGYO MASCOLOIDER 30
FIGURA 9 - MATRIZ DE OTFT (ORGANIC THIN-FILM TRANSISTOR) BASEADA EM FILMES TRANSPARENTES DE NANOCELULOSE 32
FIGURA 10 - FLUXOGRAMA DE ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA 34
FIGURA 11 - FLOR E CAULE DO CAPIM-DOS-PAMPAS 35
FIGURA 12 - MOINHO DE FACAS E OBTENÇÃO DA SERRAGEM 36
FIGURA 13 - ETAPA DE FILTRAÇÃO 38
FIGURA 14 - AQUECIMENTO EM BANHO-MARIA 39
FIGURA 15 - ETAPA DE EXTRAÇÃO 41
FIGURA 16 - FIBRA SECA COM ÁCIDO SULFÚRICO 43
FIGURA 17 - ETAPA DA TITULAÇÃO 45
FIGURA 18 - MOINHO SUPER MASSCOLLOIDER MASUKO SANGYO 47
FIGURA 19 - ETAPA DE AGITAÇÃO E SECAGEM DO COMPÓSITO 48
FIGURA 20 - AMOSTRA DO COMPÓSITO NO SUPORTE METÁLICO 49
FIGURA 21 - FIBRAS APÓS PROCESSO DE DESLIGNIFICAÇÃO 55
FIGURA 22 - FOTOMICROGRAFIA DA FIBRA CAPIM-DOS-PAMPAS OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM 20 KV 58
FIGURA 23 - ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DA FIBRA CAPIM-DOS-PAMPAS 59
FIGURA 24 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA FIBRA CAPIM-DOS-PAMPAS 62
FIGURA 25 - NANOCELULOSE DE 5 E 10 PASSES DO TRATAMENTO 1 63
FIGURA 26 - NANOCELULOSE DE 5 E 10 PASSES DO TRATAMENTO 2 64

FIGURA 27 - NANOCELULOSE DE 5 E 10 PASSES DO TRATAMENTO 3 64
FIGURA 28 - FOTOMICROGRAFIAS DE NANOCELULOSE DE CAPIM-DOS-PAMPAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM AUMENTO DE 50 VEZES.....66
FIGURA 29 - FOTOMICROGRAFIA REALIZADA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DA NANOCELULOSE COM 5 PASSES DO TRATAMENTO 1 (A); TRATAMENTO 2 (B) E TRATAMENTO 3 (C) 68
FIGURA 30 - FOTOMICROGRAFIA DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DA NANOCELULOSE COM 10 PASSES DO TRATAMENTO 1 (A); TRATAMENTO 2 (B) E TRATAMENTO 3 (C) 69
FIGURA 31 - ESPECTROSCOPIA (FTIR) NAS AMOSTRAS DE NANOCELULOSE DE CAPIM-DOS-PAMPAS.....71
FIGURA 32 - ANÁLISE DE DSC NA NANOCELULOSE DE CAPIM-DOS-PAMPAS72
FIGURA 33 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DA FIBRA E NANOCELULOSE DE CAPIM-DOS-PAMPAS 73
FIGURA 34 - COMPÓSITOS DE PVA EMULSÃO E NANOCELULOSE DE CAPIM-DOS-PAMPAS COM 10 PASSES.....75
FIGURA 35 - FOTOMICROGRAFIA DE MEV DO COMPÓSITO DE PVA EMULSÃO COM NANOCELULOSE DE CAPIM-DOS-PAMPAS.....76
FIGURA 36 - FOTOMICROGRAFIA DE COMPÓSITOS DE PVA EMULSÃO E NANOCELULOSE DE CAPIM-DOS-PAMPAS OBTIDAS POR MEV COM AUMENTO DE 50 VEZES 76

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - PROCESSOS DE DESLIGNIFICAÇÃO E NÚMERO DE PASSES.....46
TABELA 2 - ANÁLISES DE UMIDADE E CINZAS DO CAPIM-DOS-PAMPAS 52
TABELA 3 - SOLUBILIDADE DO CAPIM-DOS-PAMPAS 53
TABELA 4 - TEOR DE EXTRATIVOS DO CAPIM-DOS-PAMPAS.....54
TABELA 5 - DETERMINAÇÃO DO NÚMERO *KAPPA* E TEOR DE LIGNINA CORRESPONDENTE.....56
TABELA 6 - ÍNDICE DE CRISTALINIDADE DA NANOCELULOSE DE CAPIM-DOS-PAMPAS.....74
TABELA 7 - FILMES DE NANOCELULOSE DE CAPIM-DOS-PAMPAS E PVAC EMULSÃO 74

LISTA DE SIGLAS

A.S. – Absolutamente seco

CMF – Celulose microfibrilada

CNC – Nanocristais de celulose

CNF – Celulose nanofibrilada

CP – Capim-dos-pampas

DRX – Difração de Raios-x

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

FTIR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

PVAc – Poli (Acetato de vinila)

SEM - Scanning electron miscroscopy

TAPPI – Technical Association of the Pulp and Paper Industry

TEM - Transmission electronic microscopy

TGA – Análise termogravimétrica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 15
2 OBJETIVOS 17
3 REVISÃO DA LITERATURA 18
3.1 Fibras lignocelulósicas 18
3.1.1 Celulose 19
3.1.2 Hemicelulose 21
3.1.3 Lignina 22
3.1.4 Fibras de capim-dos-pampas 24
3.1.5 Deslignificação das fibras de capim-dos-pampas 25
3.2 NANOCELULOSE 26
3.2.1 Obtenção da nanocelulose 29
3.2.2 Potenciais aplicações da nanocelulose de capim-dos-pampas 30
3.3 COMPÓSITOS REFORÇADOS COM NANOCELULOSE 32
4 MATERIAIS E MÉTODOS 34
4.1 MATERIAL 34
4.1.1 Obtenção da fibra de capim-dos-pampas 35
4.1.2 Obtenção de Serragem 35
4.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS FIBRAS 36
4.2.1 Determinação da umidade 36
4.2.2 Determinação de cinzas 37
4.2.3 Determinação de solúveis em água fria 37
4.2.4 Determinação de solúveis em Hidróxido de Sódio (NaOH) 38
4.2.5 Determinação de solúveis em água quente 39
4.2.6 Determinação de Extrativos em Etanol e Tolueno 40
4.2.7 Determinação de Extrativos em Etanol 41
4.2.8 Determinação de Extrativos Totais 42
4.2.9 Determinação do Teor de Lignina 42
4.3 DESLIGNIFICAÇÃO DAS FIBRAS 43
4.3.1 Tratamento alcalino com hidróxido de sódio (NaOH) 43
4.3.2 Processo de deslignificação por clorito de sódio ($NaClO_2$) 44
4.3.3 Hidróxido de sódio combinado a peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 44
4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DESLIGNIFICADAS 44

4.4.1 Determinação do número *Kappa* 44
4.5 OBTENÇÃO DA NANOCELULOSE DE CAPIM-DOS-PAMPAS 45
4.5.1 Nanocelulose como reforço de compósito de PVAc em emulsão 47
4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DO CAPIM-DOS-PAMPAS, NANOCELULOSE E COMPÓSITOS OBTIDOS 48
4.7 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR) DA FIBRA E NANOCELULOSE DE CAPIM-DOS-PAMPAS 49
4.8 DIFRAÇÃO DE RAIOS X NA FIBRA E NANOCELULOSE DE CAPIM-DOS-PAMPAS 50
4.9 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) DO CAPIM-DOS-PAMPAS 50
4.10 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) DA NANOCELULOSE DE CAPIM-DOS-PAMPAS 50
4.11 ANÁLISE DE DSC (CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL) NA NANOCELULOSE DE CAPIM-DOS-PAMPAS 51
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES 52
5.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO CAPIM-DOS-PAMPAS 52
5.1.1 Determinação de umidade e cinzas 52
5.1.2 Determinação de solúveis da fibra 53
5.1.3 Determinação de extrativos da fibra 54
5.1.4 Determinação do número *Kappa* 55
5.2 ANÁLISES MORFOLÓGICAS DO CAPIM-DOS-PAMPAS 57
5.2.1 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da fibra 57
5.2.2 Espectroscopia no infravermelho (FTIR) da fibra 58
5.2.3 Difrações de Raios-x da fibra 60
5.2.4 Análise termogravimétrica (TGA) da fibra 60
5.3 ANÁLISES DA NANOCELULOSE DE CAPIM-DOS-PAMPAS 62
5.3.1 Nanoceluloses produzidas 62
5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) na nanocelulose de capim-dos-pampas 65
5.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) na nanocelulose de capim-dos-pampas 67
5.3.4 Espectroscopia no infravermelho (FTIR) na nanocelulose de capim-dos-pampas 70
5.3.5 Análise de DSC na nanocelulose de capim-dos-pampas 71

5.3.6 Difrações de Raios-x na nanocelulose de capim-dos-pampas 73
5.4 COMPÓSITOS DE PVA EMULSÃO COM NANOCELULOSE DE CAPIM DOS PAMPAS 74
6 CONCLUSÕES 78
7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS 79
REFERÊNCIAS 80

1 INTRODUÇÃO

Vários setores industriais buscam, no avanço da tecnologia, a produção de novos materiais, que garantam eficiência e possuam uma vantagem econômica na escolha dos insumos naturais e biodegradáveis. O uso das fibras naturais favorece o desenvolvimento sustentável substituindo, por exemplo, as fibras sintéticas oriundas de fontes não renováveis.

O capim-dos-pampas (*Cortaderia selloana*) é um material que foi pouco estudado, facilmente encontrado em terras brasileiras e principalmente adaptável ao clima da Região Sul. A proposta de sua utilização como fibra natural para a produção da nanocelulose apresenta-se vantajosa no âmbito econômico e ambiental.

Se comparada com fibras refinadas, a nanocelulose possui grande capacidade de estabelecer pontes de hidrogênio por ser proveniente da celulose, é um produto natural e biodegradável. Desta forma, a vantagem na sua utilização em novos materiais deve-se à escala nanométrica, que confere eficiência e melhoramento nas propriedades mecânicas de produtos poliméricos.

Os compósitos de materiais poliméricos apresentam grande avanço tecnológico por serem mais leves e possuírem importantes características estruturais e mecânicas. A incorporação da nanocelulose em um polímero para a formação de um compósito apresenta um crescente interesse, devido à procura de um produto que não agrida o meio ambiente e exiba boas qualidades em suas funções.

Os adesivos à base de poliacetato de vinila (PVAc) em água são muito utilizados na indústria madeireira e amplamente usados em materiais porosos, tais como papel, madeira, têxtil e cerâmica. Oferecem também inúmeras vantagens, como boa adesão à madeira e substratos de papel, obtido por fácil processamento de mistura simples, excelente tempo de estabilização e produção econômica devido ao custo relativamente baixo da dispersão do PVAc. Os adesivos de PVAc têm um baixo grau de toxicidade e foram aprovados para uso em embalagens de alimentos e medicamentos. Apesar deste número de atributos, o PVAc apresenta algumas desvantagens, como fraco desempenho em condições úmidas, e, no desempenho mecânico do adesivo que deteriora-se com o aumento da temperatura e perde sua capacidade de adesão de 70 ºC (CHAABOUNI et al., 2017). Sua solubilidade em água facilita a preparação de um compósito com adição da nanocelulose de capim-

dos-pampas, que é produzida em meio aquoso e assim, adesivos reforçados podem ser obtidos para diversas finalidades à temperatura ambiente.

A presente dissertação aborda a fundamentação teórica dos principais tópicos sobre a obtenção de nanocelulose, descreve as análises de caracterização da fibra do capim-dos-pampas e das nanofibras obtidas, bem como de seu uso em compósitos à base de PVAc que também foram caracterizados.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi à obtenção de nanocelulose de capim-dos-pampas, sendo este um material celulósico alternativo de baixo custo e renovável, buscando a utilização deste material contribui para reforçar compósitos á base de PVAc e também, outros materiais, ainda não estudados.

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- A caracterização das fibras do capim-dos-pampas;
- A identificação do melhor método de deslignificação;
- A preparação da nanocelulose;
- A aplicação da nanocelulose obtida como reforço de compósito com o PVAc emulsão;
- A realização de ensaios instrumentais que permitiram a visualização das escalas nanométricas, avaliação da influência dos tipos de tratamento nas suspensões de nanocelulose obtida e avaliação das estruturas das fibras após os tratamentos realizados.
- A realização de ensaios instrumentais que permitam avaliar a adesão da nanocelulose na matriz dos compósitos obtidos.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo serão abordados os conteúdos teóricos sobre o tema do trabalho, com base em artigos científicos recentes e livros que permitam a abrangência dos conteúdos mais relevantes.

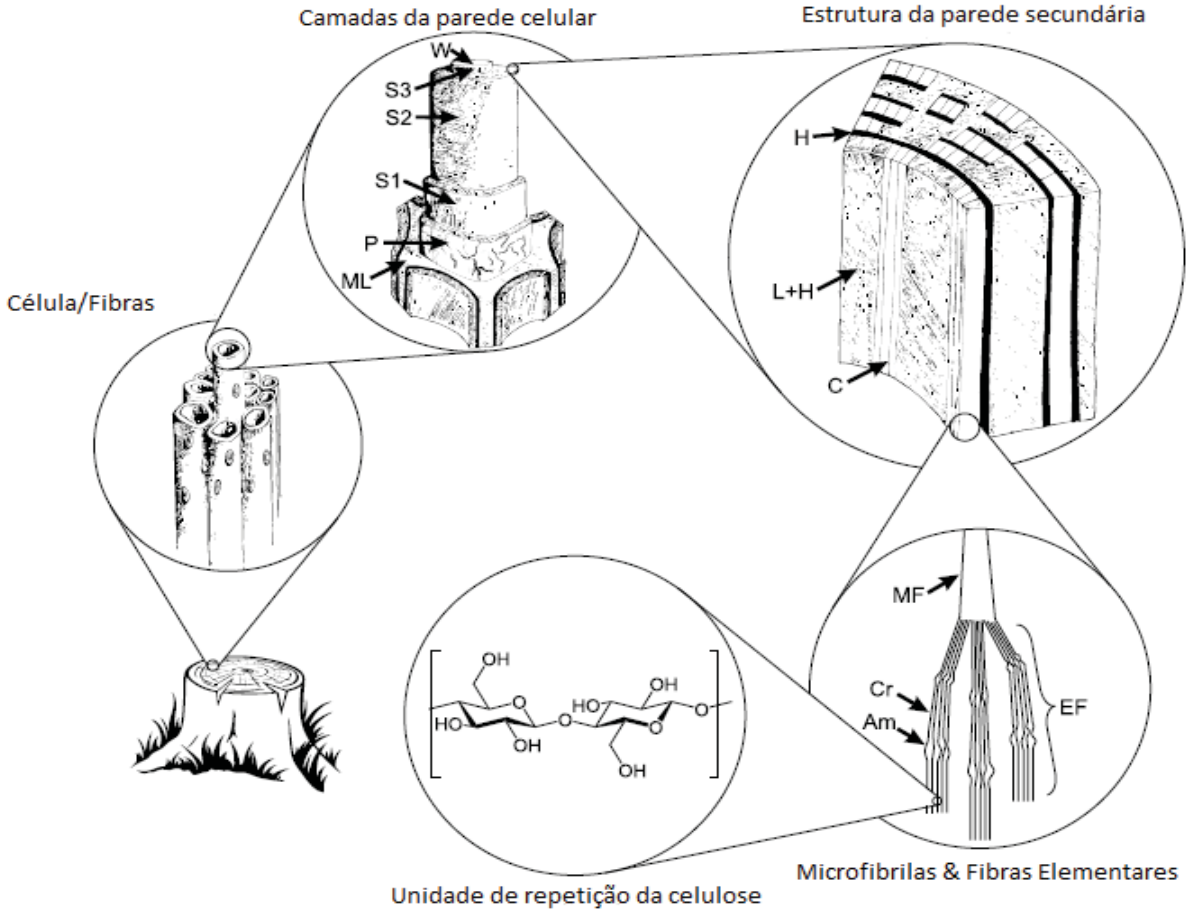
3.1 FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS

A partir de 1990, a discussão crítica sobre a preservação dos recursos naturais e a reciclagem levou a um crescente interesse em materiais naturais com foco em matérias-primas renováveis. Mais recentemente, com o aumento da consciência ambiental, a exploração de fibras naturais tornou-se interessante e importante (DAI et al., 2013).

A produção de celulose comercial concentra-se em fontes cultivadas, como madeira, plantas ou resíduos agrícolas. Além da celulose, esses materiais contêm hemicelulose, lignina e uma quantidade comparativamente pequena de extrativos. Em tais produtos, a celulose é representada por uma arquitetura bem organizada de elementos fibrilares que compõem as células. A celulose é o principal componente estrutural responsável pela sua resistência mecânica. Cada célula representa uma fibra com uma largura de 10-50 μm (dependendo da fonte), consistindo em camadas de parede celular, que têm a espessura total de 1-5 μm. Essas camadas diferem uma da outra em relação à sua estrutura e composição química (NECHYPORCHUK et al., 2016).

A parede celular é composta de várias camadas (FIGURA 1): a lamela do meio (ML), a parede primária (P), as camadas externas (S1), média (S2) e interna (S3) da parede secundária e a camada de cristal (W). A lamela do meio liga as células vizinhas por causa da presença de grande quantidade de lignina. As paredes primárias e secundárias contêm três componentes principais: celulose, hemicelulose e uma matriz, tipicamente composta de pectina na parede primária e lignina na parede secundária. A parede celular primária tem aproximadamente 30 a 1000 nm de espessura e contém microfibrilas de celulose (MF) localizadas transversalmente (NECHYPORCHUK et al., 2016).

FIGURA 1 - ESTRUTURA HIERÁRQUICA DA MADEIRA



FONTE: Adaptado de NECHYPORCHUK et al. (2016).
LEGENDA: Lamela do meio (ML), a parede primária (P), as camadas externa (S1), média (S2) e interna (S3) da parede secundária, a camada de guerra (W), a celulose (C), hemicelulose (H), lignina (L), microfibrilas (MF), fibrilação elementar (EF), domínio cristalino (Cr) e domínio amorfo (Am).

O atributo mais importante da madeira e outros materiais lignocelulósicos referem-se às propriedades mecânicas, em particular sua capacidade de fornecer alta resistência mecânica e baixa densidade (DUFRESNE, 2013).

3.1.1 Celulose

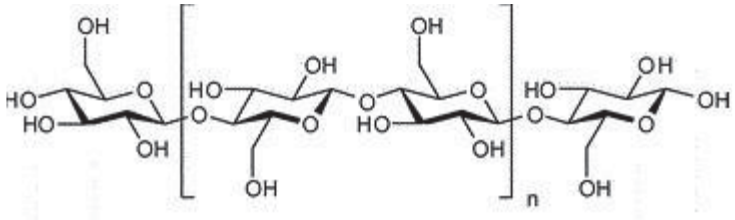
A celulose é um polissacarideo composto de cadeias poliméricas lineares, encontrado na natureza sob a forma de fibras com largura de 5 a 20 μm e comprimento a partir de 0,5 milímetros. Todas as plantas e alguns tipos de fungos e algas produzem a celulose (KALIA et al., 2014; IWAMOTO et al., 2007).

Na fibra vegetal celulósica, a celulose está presente em um estado amorfo, mas também associado ao estado cristalino, através de forças inter e intra-

moleculares e ligações de hidrogênio. A celulose possui boas propriedades mecânicas, baixa densidade, biodegradabilidade e a disponibilidade de ser obtida de recursos renováveis (OKSMAN et al., 2016).

Cada unidade de repetição de celulose contém três grupos hidroxila (-OH) (FIGURA 2). Estes grupos hidroxila promovem a capacidade de formar pontes de hidrogênio, desempenhando um papel importante nas propriedades físicas da celulose (LEE et al., 2009).

FIGURA 2 - ESTRUTURA MOLECULAR DO POLÍMERO DE CELULOSE



FONTE: CHANDRAHASA (2014).

Cadeias de celulose de uma única molécula interligam-se através de ligações de hidrogênio para formar microfibrilas de celulose. Essas microfibrilas estão presentes na parede celular secundária de todas as plantas, geralmente incorporadas em uma matriz que consiste em hemicelulose e lignina. As microfibrilas de celulose podem ser classificadas como nanomateriais nas dimensões de suas espessuras na faixa de 5-50 nm. O grau de polimerização de celulose varia muito dependendo da fonte, variando de 300 até 10.000 em fibras de madeiras (QING et al., 2013).

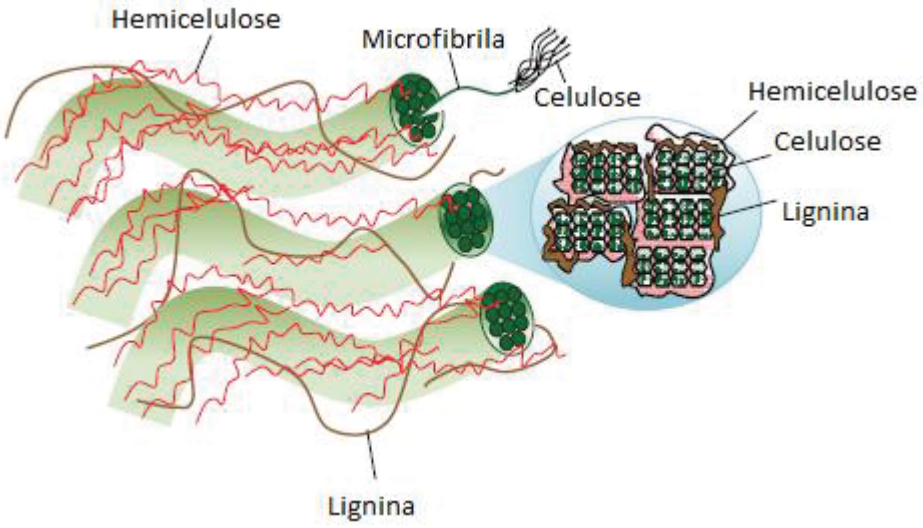
Ao longo das últimas décadas, a celulose tem sido usada como fonte para materiais no setor da construção civil, papel, têxteis e vestuário, entre outros. (KALIA et al., 2014).

A produção de fibras de celulose em nanoescala e a sua aplicação em materiais compósitos ganharam atenção crescente devido à sua alta resistência e rigidez, combinada com baixo peso, biodegradabilidade e sustentabilidade. A aplicação de nanofibras de celulose no reforço de polímero é um campo de pesquisa relativamente novo. A principal razão da utilização das nanofibras de celulose em materiais compósitos é a possibilidade de se explorar a alta rigidez do cristal de celulose, mesmo em pequenas porcentagens (CHANDRAHASA et al., 2014).

3.1.2 Hemicelulose

Geralmente, as fibrilas de celulose são revestidas por hemicelulose para formar uma rede aberta, onde os espaços vazios são gradualmente preenchidos com lignina (FIGURA 3). Além da lignina, a acessibilidade da celulose é afetada por obstruções causadas pela hemicelulose. Normalmente, as fibrilas de celulose são "revestidas" com ramos de hemicelulose com cadeias laterais curtas que consistem em diferentes açúcares (pentoses, hexoses e açúcares acetilados) (LEE et al., 2014).

FIGURA 3 - ESTRUTURA DA PAREDE CELULAR DA PLANTA E SEÇÃO TRANSVERSAL DE MICROFIBRILAS



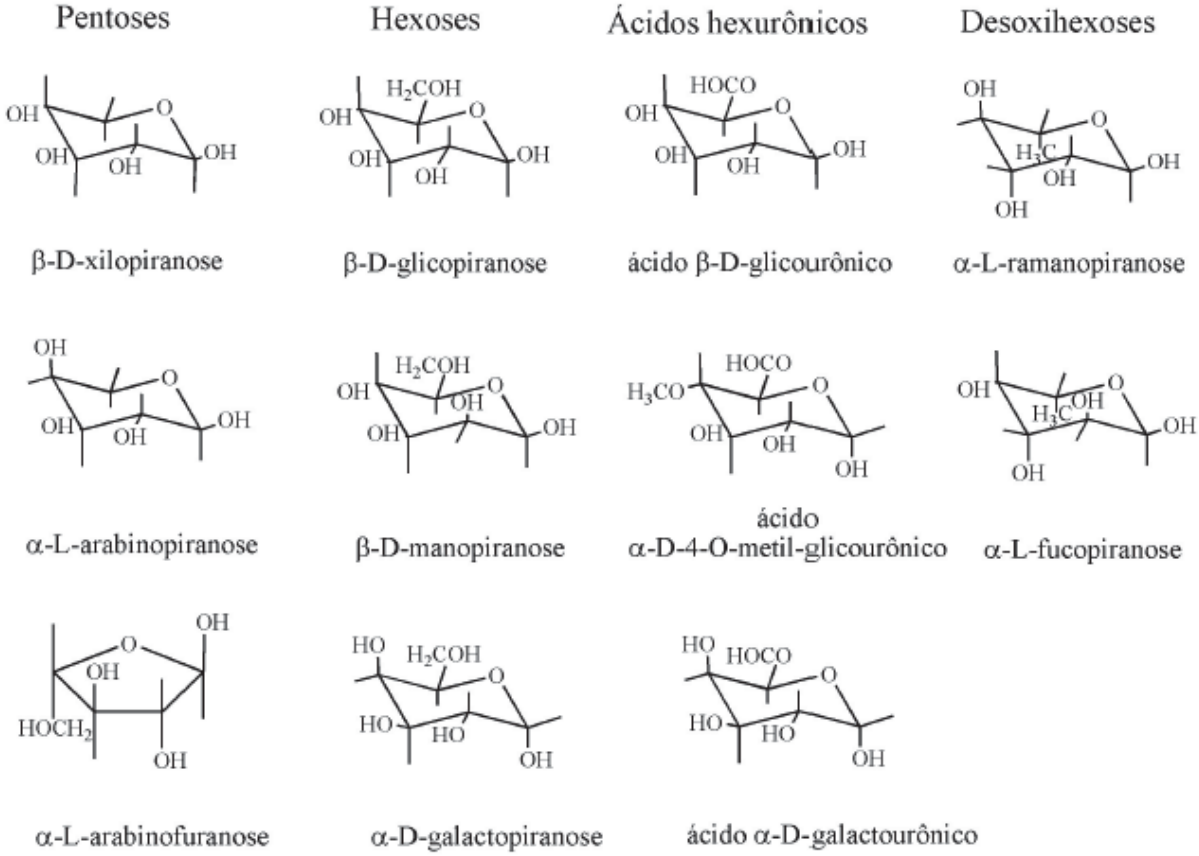
FONTE: Adaptado de LEE et al. (2014).

A hemicelulose é um polímero amorfo de baixa massa molar. Ao contrário da celulose que é cristalina e possui alta massa molar, o que o torna mais facilmente hidrolisável. Exerce importantes funções na regulação do crescimento das estruturas vegetais, atuando como ligante entre celulose e lignina, possuindo pouca contribuição sobre a resistência mecânica das fibras (MOREIRA, 2010).

Algumas das unidades de açúcares que compõem as hemiceluloses, são chamadas de pentoses, contendo cinco átomos de carbono em sua estrutura, e hexoses, com seis átomos de carbono (FIGURA 4). As hemiceluloses representam uma classe de compostos poliméricos presentes em vegetais fibrosos onde seus componentes possuem propriedades características. São depositadas de forma intercalada nas microfibrilas de celulose, contribuindo para a elasticidade e

flexibilidade ao agregado e obstruem o contato entre as microfibrilas de celulose (RODRIGUES, 2012).

FIGURA 4 - COMPONENTES MONOMÉRICOS DAS HEMICELULOSES

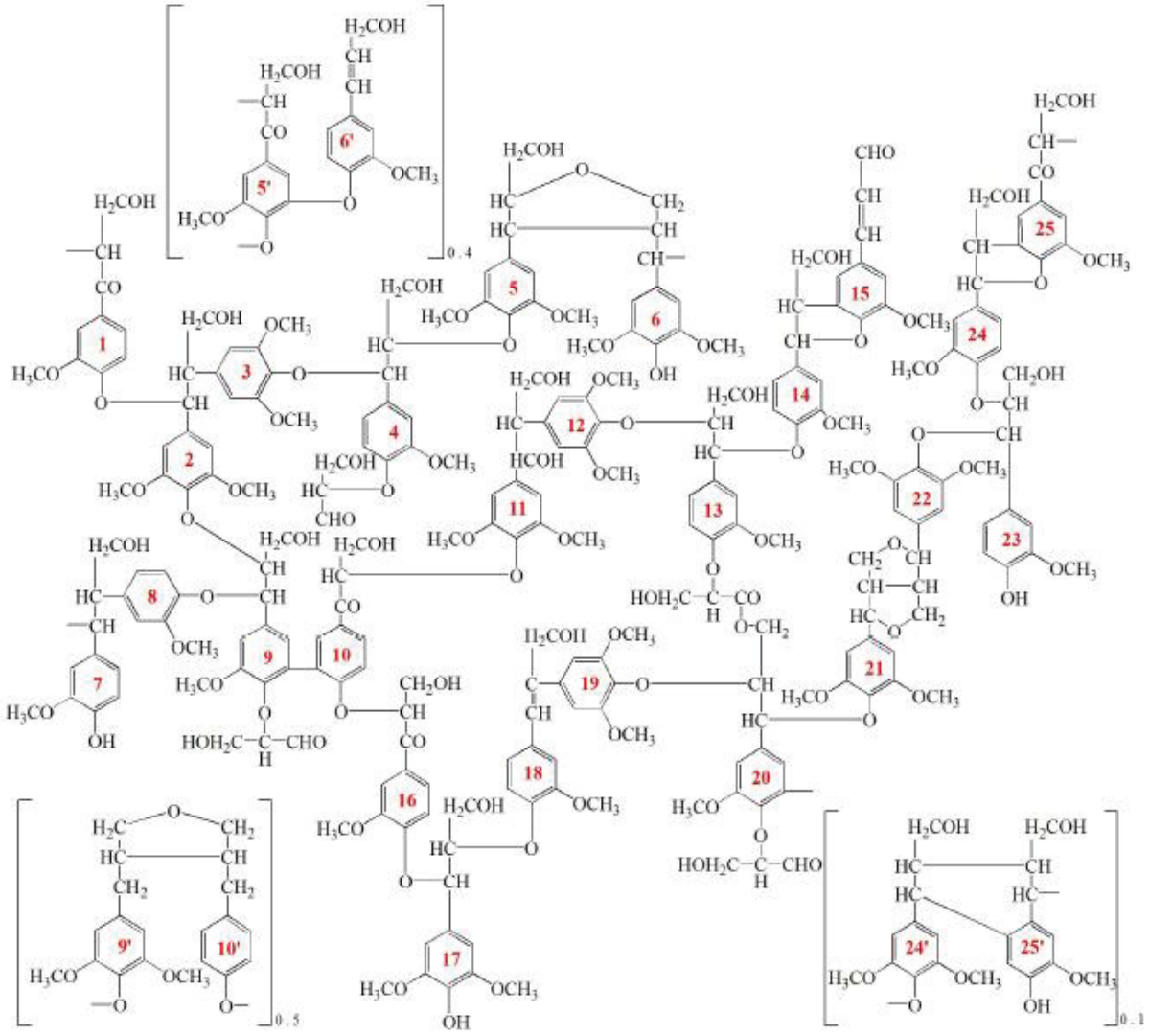


FONTE: RODRIGUES (2012).

3.1.3 Lignina

Anselme Payen, em 1838, observou um resíduo fibroso denominado celulose que era liberado da madeira quando tratado com ácidos. Estudos posteriores deixaram evidente que este material continha também outros polissacarídeos além da celulose. O material dissolvido, denominado lignina, tinha como principal objetivo reforçar a estrutura celular da madeira. A lignina ocorre nos tecidos vasculares especializados em transporte de líquidos e nutrientes e é responsável pela resistência mecânica de vegetais. O modelo estrutural da madeira de faia (*Fagus* sp) foi proposto (FIGURA 5) contendo vinte e cinco unidades de fenilpropânicas, incluída seis unidades que podem ser substituídas por estruturas modificadas (ROGRIGUES, 2012).

FIGURA 5 - MODELO ESTRUTURAL DE LIGNINA DE FAIA



FONTE: RODRIGUES (2012).

A lignina é um polímero amorfo tendo como base estrutural o fenil-propano. Seu ponto de transição vítrea (ou de amolecimento) varia de acordo com a origem e o método utilizado para seu isolamento. A lignina possui diversas funções nas plantas, sendo elas: aumentar a rigidez da parede celular, unir as células umas às outras, reduzir a permeabilidade da parede celular à água e proteger a planta contra microrganismos (KLOCK et al., 2013).

Durante o desenvolvimento das plantas, a lignina é incorporada como último componente da parede celular, entre as fibrilas, fortalecendo as paredes. Sua estrutura é bem mais complexa do que a da celulose e da hemicelulose devido à

presença de diversas unidades precursoras e ao grande número de combinações possíveis entre as mesmas unidades (OGATHA, 2013).

Muitos estudos referentes à manipulação das vias de biossíntese da lignina têm sido realizados, pois há enorme interesse dentro do tema devido à possibilidade de se obter plantas mais adequadas aos processos de deslignificação usados na indústria de celulose e papel (CARVALHO et al., 2009).

3.1.4 Fibras de capim-dos-pampas

O capim-dos-pampas (FIGURA 6) da família *Poaceae* e espécie *Cortaderia selloana*, é uma planta perene que pode atingir três metros de altura, incluindo suas grandes inflorescências paniculadas de até 60 cm de comprimento. Possui lâminas foliares de até dois metros de comprimento, lateralmente compridas e sua florescência acontece de dezembro a março. É uma planta pouco exigente às condições físicas dos solos, desenvolvendo-se preferencialmente nos campos nativos, capoeiras, beira dos caminhos e solos rochosos. Relatos são encontrados desta planta como ornamentação e paisagismo, tanto para fins estéticos (grandes inflorescências formando plumas) como também como controle de erosão (CORADIN et al., 2011).

É uma planta nativa da América do Sul encontrada na Argentina, Chile, Brasil e Uruguai. Na Europa é encontrada principalmente em baixas altitudes. Está presente na Irlanda, Reino Unido, França, Itália, Espanha e Portugal. Também é encontrada em muitas ilhas da Micronésia, na África do Sul, Austrália, Nova Zelândia, nas ilhas havaianas e na costa do Pacífico dos Estados Unidos (CABI, 2017).

FIGURA 6 - O CAPIM-DOS-PAMPAS

FONTE: O autor (2017).

A história do cultivo e de expansão do capim-dos-pampas é bem conhecida na Califórnia, EUA, onde foi introduzido pela primeira vez em meados dos anos 1800 por um viveiro pioneiro, Joseph Sexton. As panículas foram cultivadas e comercializadas perto de Santa Bárbara. Foi naturalizada na Califórnia em 1929, quando uma espécie foi coletada perto de Los Angeles. Atualmente, está presente em pelo menos 19 municípios californianos, onde colonizou comunidades de plantas nativas relativamente não perturbadas. A análise genética de plantas invasivas indica que a expansão originou-se de múltiplos conjuntos de genes cultivados, bem como plantações de paisagem (CABI, 2017).

3.1.5 Deslignificação das fibras de capim-dos-pampas

Nas fibras vegetais tratamentos de superfície são aplicados para remover a maior quantidade possível de lignina e hemicelulose, segundo De Rosa et al. (2010), os tratamentos realizados com hidróxido de sódio e posterior branqueamento com clorito de sódio, são aplicados nas fibras para obter a fibra técnica, permitindo o carregamento na tensão, para ser possivelmente usado em produtos têxteis. O tratamento expõe o máximo possível à estrutura da celulose aumentando o número de locais de reação, a utilização do hidróxido de sódio regenera a celulose através da adição de grupos hidroxila.

Os processos de deslignificação apresentam etapas similares em vários tipos de material, o quiabo (*Abelmoschus esculentus*) foi cortado em pedaços de 50

cm de comprimento e imerso em solução de 10% de Clorito de sódio durante 2 horas à temperatura de 30 ºC, posteriormente lavado com água várias vezes e neutralizado com solução diluída de Ácido acético (DE ROSA et al., 2010).

No estudo das lascas da madeira de pinho, as fibras foram misturadas com Clorito de sódio, acidificada e mantida em 75 ºC durante 1 hora para a remoção da lignina, o processo foi repetido por cinco vezes. As fibras foram tratadas com Hidróxido de sódio a 90 ºC durante 4 horas para remover a hemicelulose, o resíduo passou por lavagem com água destilada para posteriormente ser obtida a nanocelulose (LI et al., 2014).

O estudo sobre as fibras de coco (*Cocus nucifera*) apresentou grande quantidade de lignina e hemicelulose, sendo necessária a etapa do pré-tratamento alcalino (Hidróxido de sódio) e posteriormente a hidrólise (Ácido sulfúrico), obtendo-se assim as nanofibras de celulose (CHANDRAHASA et al., 2014).

O estudo do tratamento utilizado do bambu (Bamboo powder), uma mistura de Hidróxido de sódio e Peróxido de hidrogênio a 90 ºC durante 2 horas foi utilizada para remover os extratos solúveis em água e as pectinas. Removeu-se o resíduo insolúvel pelo tratamento com Clorito de sódio e Ácido acético a 75 ºC durante 3 horas, e posteriormente, por extração de Hidróxido de potássio a 90 ºC durante 2 horas para remover a hemicelulose (XU et al., 2017).

3.2 NANOCELULOSE

Os termos "nanocelulose" ou "nanomaterial celulósicos" atualmente são utilizados para suprir a necessidade de materiais derivados de celulose com pelo menos uma dimensão na faixa de nanômetros. Este material foi descrito como um novo bionanomaterial sem data específica, como existe na natureza desde o início dos tempos, sendo então extraído recentemente. O isolamento de regiões celulósicas cristalinas na forma de monocristal, por um processo de hidrólise ácida foi relatado pela primeira vez em 1947. O primeiro relato sobre a destruição mecânica de celulose das fibras foi publicado em 1983 em dois artigos complementares (DUFRESNE, 2017).

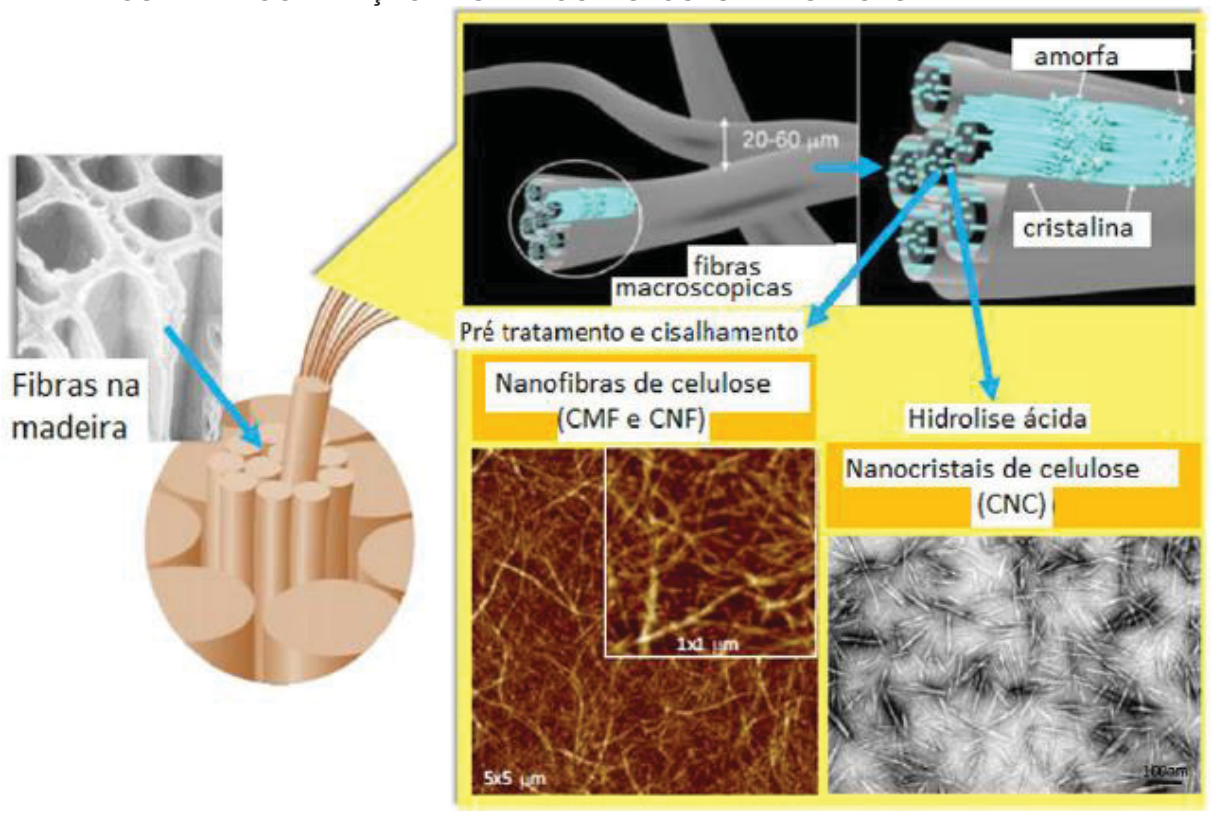
Na última década, as nanofibras de celulose receberam uma atenção cada vez maior por causa de suas notáveis estruturas e propriedades, incluindo alta razão de aspecto, alta cristalinidade, excelentes propriedades mecânicas e baixo

coeficiente de expansão térmica. Possui vantagens na abundância de fontes, incluindo resíduos agroindustriais, sustentabilidade e biodegradabilidade. As nanofibras de celulose têm sido amplamente utilizadas em nanocompósitos de polímeros (CHEN et al., 2014, PANAITESCU, 2015).

Segundo Dufresne (2017), tanto CNC como CNF são geralmente obtidos como diluídos aquosos (ou pelo menos dispersos em líquidos polares). Os trabalhos pioneiros sobre a preparação de nanocelulose para reforço de nanocompósitos poliméricos consequentemente envolviam um meio aquoso mantendo esta disperão natural das nanopartículas. Este modo de processamento permite preservar o estado de individualização das nanopartículas resultante da sua dispersão colidal em água. Polímeros solúveis em água ou dispersões aquosas poliméricas (látex) são, portanto, sistemas favoráveis para tal aplicação.

A desestruturação induzida mecanicamente consiste em aplicar severas ações mecânicas múltiplas de cisalhamento a uma fibra celulósica para liberar as microfibrilas. Este material é geralmente chamado de celulose microfibrilada (MFC), celulose nanofibrilada (NFC) ou nanofibras de celulose (CNF) e é obtido como uma suspensão aquosa (FIGURA 7). Recentemente, a TAPPI (Associação Técnica da Indústria de Celulose e Papel) definiu a utilização do termo CNF. Este tipo de produção é normalmente associado a altos consumos de energia, portanto, foi proposto que o processo fosse facilitado por desintegração mecânica, hidrólise ácida, pré-tratamentos enzimáticos e introdução de grupos por carboximetilação. Assim, a CNF aparece como filamentos flexíveis consistindo de nanofibrilas individuais e agregadas alternadas de celulose cristalinas e amorfas (DUFRESNE, 2017).

FIGURA 7 - LOCALIZAÇÃO DAS NANOCELULOSES NA ESTRUTURA DA MADEIRA



FONTE: LENGOWSKI (2016).

Nos últimos anos houve uma verdadeira inovação na produção industrial do CNF, sendo cada vez maior o interesse em diversas aplicações. No entanto, há alguns avanços recentes que não foram abordados com detalhes, incluindo algumas técnicas de desintegração mecânica (por exemplo, extrusão), pré-tratamentos bioquímicos (por exemplo, oxidação de periodato-clorito, sulfonação, quartenização, pré-tratamentos auxiliados por solvente), técnicas de fragmentação, algumas questões de avaliação da qualidade do CNF, produção de CNF em diferentes formas (por exemplo, pós, hidrogéis, aerogeradores), entre outros (NECHYPORCHUK et al., 2016).

As fibras CMF apresentam diâmetro entre 25 e 100 nanômetros, enquanto CNF são as nanoceluloses com diâmetro entre 5 e 30 nanômetros e comprimento que variam entre 2 e 10 micrômetros. Os cristais CNC referem-se às nanopartículas de celulose que sofreram hidrólise e que dependendo da fonte de extração, possuem diâmetro de 3 a 50 nanômetros (LENGOWSKI, 2016).

3.2.1 Obtenção da nanocelulose

Em 1983 os pesquisadores Turbark, Snyder e Sandberg, introduziram o conceito de CMF. Para eles, a CMF consiste num material obtido pela desintegração da celulose por um processo mecânico, onde é promovida a exposição e abertura das superfícies das fibras que contêm as fibrilas e microfibrilas. Este processo de degradação da fibra aumenta a superfície externa e possibilita uma maior área de contato e melhor ligação entre as microfibrilas (LENGOWSKI, 2016).

Várias ações de desintegração mecânica podem ser aplicadas às fibras celulósicas para que elas liberem microfibrilas individuais, este material é geralmente chamado de celulose microfibrilada. Diferentes métodos mecânicos e procedimentos de tratamento foram relatados para preparar a celulose microfibrilada, eles consistem principalmente em homogeneização em alta pressão ou moagem. Diferentes pré-tratamentos foram propostos para facilitar este processo, por exemplo, corte mecânico, hidrólise ácida, enzimático, carboximetilação ou oxidação (DUFRESNE, 2013).

Através do esmerilhamento em um moinho (FIGURA 8) a mistura da água e as fibras celulósicas (consistência de aproximadamente 2%) são forçadas através de um espaço entre dois discos, um estático e outro girando com rotações de 1500 rpm. Estes discos entram em contato com as fibras para desintegrá-las, gerando assim um estresse cíclico repetido resultando na desfibrilação das fibras. Tipicamente, os materiais utilizados para os discos no moinho são resinas não porosas contendo carbeto de silício (KALIA et al., 2014).

FIGURA 8 - MOINHO SANGYO MASCOLOIDER

FONTE: Adaptado de KALIA *et al.* (2014).

A obtenção de nanocelulose a partir de fibras naturais utilizando-se o processo mecânico foi citada para o bambu que houve a remoção da lignina, hemicelulose, amido residual e pectina, e posteriormente sua mistura diluída para 0,8% em peso passou através do moinho Masuko a 1500 rpm em apenas 1 (um) passe para obtenção de nanocelulose (XU et al., 2017). As fibras de coqueiro (*Cocosnucifera L.*) foi mecanicamente triturada com 10, 15 e 20 passes, respectivamente através do moinho a 1500 rpm, utilizando-se a diluição para 0,6% em peso (XU et al., 2015). Nas fibras de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp. foi mecanicamente obtida nanocelulose através de 2, 10 e 20 passes pelo moinho desfibrilador Masuko com 3, 6 e 9% em peso utilizando 1500 rpm (POTULSKI, 2016).

3.2.2 Potenciais aplicações da nanocelulose de capim-dos-pampas

Os primeiros trabalhos sobre a preparação de nanocelulose como reforço de nanocompósitos de polímero, envolveram um meio aquoso para manter esta dispersão natural das nanopartículas. Devido ao bom nível de dispersão de nanopartículas de celulose em água, é obviamente o meio de processamento mais adequado. Depois de misturada a dispersão de nanopartículas de celulose com a solução/dispersão do polímero, uma película de nanocompósito sólida pode ser obtida por simples moldagem e evaporação da água (DUFRESNE, 2013 e 2017).

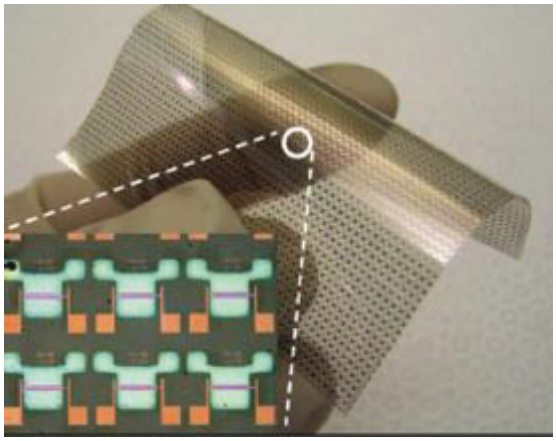
A produção de celulose nanofibrilada a partir da celulose nativa e seu uso como reforço em materiais compósitos de polímeros recebe uma grande atenção devido às características únicas, como aumento de força e rigidez, baixo peso e biodegradabilidade (KALIA et al., 2014).

Alguns estudos têm sido realizados para usar espumas à base de amido para aplicações de embalagem como substituto de poliestireno expandido. No entanto, o amido é frágil sem plastificante e suas propriedades mecânicas são sensíveis à umidade. Através do uso da técnica *freezer drying*, as microfibrilas de celulose podem reforçar as espumas de amido. As fibras nanométricas permitem o reforço das paredes de células finas da espuma de amido. Outro benefício das microfibrilas de celulose é devido à sua capacidade em alterar a viscosidade do polímero fundido (KLEMM et al., 2011).

Na produção de papel a substituição de aditivos pela celulose nanofibrilada se destaca, tornando seu uso atrativo produção de papéis nanoestruturados. A adição da celulose nanofibrilada contribui na formação da estrutura do papel através das suas propriedades físico-mecânicas, pois o papel com esta adição tende a ter alta resistência à tração e baixa absorção de água (POTULSKI, 2016).

Os filmes de nanocelulose são promissores para processamento transparente de filmes flexíveis condutores, sejam por revestimento ou por impregnação dos compósitos. Atualmente, os substratos plásticos são principalmente utilizados devido à sua flexibilidade e transparência, à simplicidade dos métodos de processamento e seu baixo custo (FIGURA 9) (NECHYPORCHUK et al. , 2016)

FIGURA 9 - MATRIZ DE OTFT (ORGANIC THIN-FILM TRANSISTOR) BASEADA EM FILMES TRANSPARENTES DE NANOCELULOSE



FONTE: Adaptado de HOENG et al. (2016).

Independente do tratamento ou das condições experimentais utilizadas para produzir nanocelulose, ela é vista como um novo biomaterial para a criação de uma boa barreira para a embalagem de alimentos. Os filmes de nanocompósitos se estendem para aumento da vida útil dos alimentos e também ajuda na preservação dos alimentos, pois podem servir como transportadores de substâncias ativas, tais como antioxidantes e antimicrobianos (DUFRESNE, 2013).

3.3 COMPÓSITOS REFORÇADOS COM NANOCELULOSE

Os compósitos de polímeros reforçados com fibra natural são uma solução potencial para o fardo ambiental apresentado pelo uso de materiais poliméricos não biodegradáveis à base de petróleo. As fibrilas de nanocelulose (NCFs) são candidatos ideais para composições reforçadas devido à inovação, com propriedades mecânicas excepcionais, benefícios ambientais e baixo custo (LI et al., 2014).

Os compósitos reforçados com biofibras têm apresentado uma transformação extraordinária. Estes materiais estão se tornando mais eficientes à medida que novas composições e processos têm sido intensamente pesquisados, desenvolvidos e consequentemente aplicados (RODRIGUES et al., 2015).

A preparação de nanocompósitos tem apresentado um crescente número de publicações em vários países, sendo a China o país mais ativo neste tipo de estudo. O processo de *casting* é a forma mais tradicional e mais simples de fazer nanocompósitos em escala de laboratório e tem sido o mais popular. O uso de

extrusão ou processamento de fusão aumentou especialmente nos últimos anos. A impregnação do papel preparado é também uma maneira comum de preparar nanocompósitos, porém, são poucos os estudos concentrados no processamento destes materiais (OKSMAN et al., 2016).

Nos nanocompósitos, as propriedades principais estão na ligação fibra-fibra dentro da rede de celulose e a adesão interfacial entre a fibra e a matriz, que determina a estrutura e as propriedades dos compósitos. A nanocelulose e a respectiva matriz são fortes devido à natureza polar de ambos os constituintes. Após a mistura, a suspensão aquosa contendo os dois componentes é vertida e um filme pode ser obtido por evaporação do solvente. O efeito de reforço é devido à formação de uma rede de enchimento de percolação rígida causada por interações de ligação de hidrogênio no nanocopósito de celulose (OKSMAN et al., 2016).

Nanocelulose de Eucalyptus pulp (*eucalyptus globulus*) comercial, juntamente com a matriz polimérica de compósito à base de PVAc e álcool polivinílico (PVOH), foram utilizados por Chaabouni e co-autor (2017), que observaram um aumento da viscosidade do adesivo devido ao aspecto gel da nanocelulose. O desempenho mecânico do adesivo mostrou-se fortemente afetado pela presença da nanocelulose e a resistência ao cisalhamento do compósito aumentou tanto em temperatura ambiente como em temperaturas elevadas. O efeito de fortalecimento especialmente em temperaturas elevadas deve-se pela capacidade da nanocelulose em construir uma rede fortemente organizada pelas ligações de hidrogênio, e a boa adesão interfacial entre a matriz hidrofílica e as fibrilas de celulose.

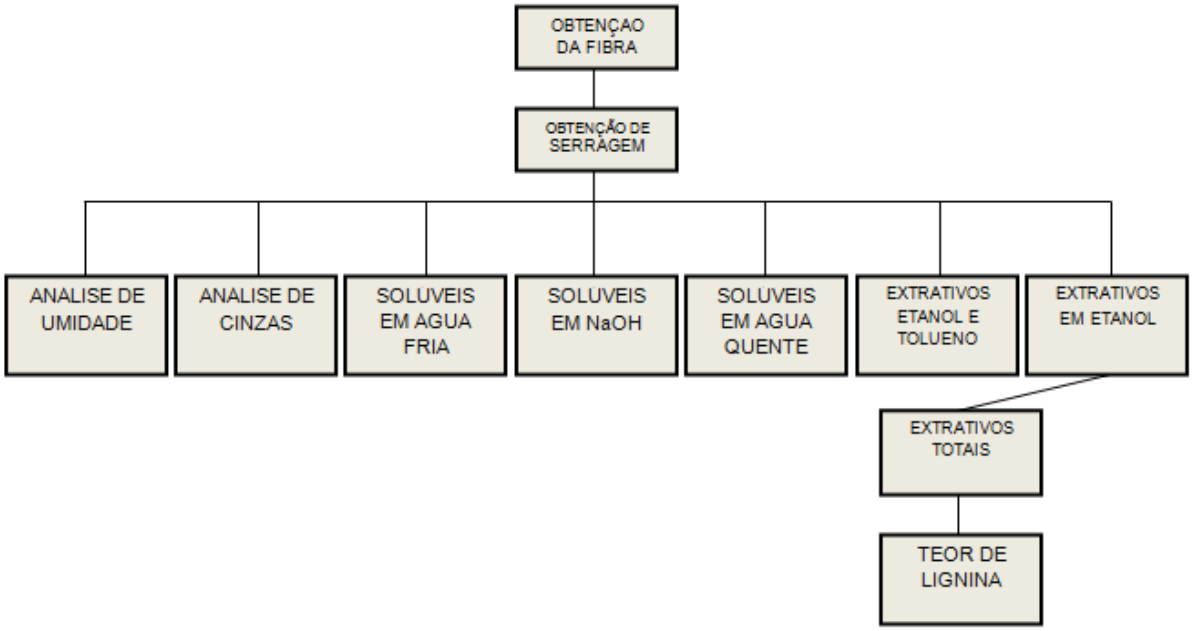
Em seu estudo sobre reforço de nanocompósitos, Dufresne (2017) revelou que os nanomateriais de celulose extraídos de qualquer fonte celulósica sob a forma de nanofibrilas de celulose (CNF) ou nanocristais de celulose (CNC), exibem alta rigidez e são candidatos ideais para a preparação de nanocompósitos poliméricos. As propriedades mecânicas resultantes dependem do tipo de nanomaterial usado, e ressalta que as técnicas utilizadas no processamento de junção desses nanomateriais apresentam-se desafiadoras para sua obtenção.

.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O preparo do material celulósico e os ensaios de caracterização química da fibra foram realizados segundo as normas da Associação Técnica da Indústria de Celulose e Papel (TAPPI), o fluxograma (FIGURA 10) apresenta os passos metodológicos de análise do capim-dos-pampas.

FIGURA 10 - FLUXOGRAMA DE ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA



FONTE: O autor (2018).

4.1 MATERIAL

Os processos de deslignificação e a obtenção da nanocelulose foram realizados a partir da flor e caule da planta (FIGURA 11), sendo realizados ensaios de caracterização química e determinação do número *kappa*.

FIGURA 11 - FLOR E CAULE DO CAPIM-DOS-PAMPAS

FONTE: O autor (2017).

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

4.1.1 Obtenção da fibra de capim-dos-pampas

O capim-dos-pampas foi adquirido em encostas de estradas da região metropolitana de Curitiba/PR, durante o período do verão onde suas inflorescências são mais intensas nesta estação. Após a colheita e seleção da fibra, o material foi mantido em local arejado e seco durante 24 horas à temperatura ambiente.

4.1.2 Obtenção de Serragem

Após a fibra passar pelo processo de secagem, com o auxílio de uma tesoura, o material foi cortado nos menores tamanhos possíveis para posteriormente passar pela trituração em moinho de facas (FIGURA 12), e se obter assim a denominada serragem da fibra do capim-dos-pampas. A serragem obtida no moinho foi posteriormente peneirada para a separação de fibras com gramatura entre 60 e

40 mesh. A obtenção de serragem é uma etapa necessária para as posteriores análises de caracterização química da fibra.

FIGURA 12 - MOINHO DE FACAS E OBTENÇÃO DA SERRAGEM

FONTE: O autor (2017).

4.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS FIBRAS

Após a secagem e seleção das fibras do capim-dos-pampas, as análises foram realizadas em triplicatas para uma melhor exatidão.

4.2.1 Determinação da umidade

Segundo KLOCK et al. (2013) comumente não são analisadas as amostras completamente secas, devido às mudanças na estrutura e composição, que acontecem durante a secagem e a dificuldade de pesagem de amostras sem a influência da umidade do ambiente. A determinação da umidade estabelece o teor de umidade de base seca mostrando a porcentagem de água presente na fibra em relação ao peso seco, enquanto o Absolutamente Seco (A.S) mostra a porcentagem de material sólido presente na mistura de fibra e água. A metodologia de análise utilizada foi segundo a norma TAPPI T264.

Béqueres de vidro selecionados e identificados foram colocados em estufa a 105ºC. Após a secagem passou-se a um dessecador para posterior resfriamento. Em uma balança analítica os valores de seus pesos foram anotados. Pesaram-se 2 gramas da fibra representado na etapa anterior como resíduo gerado e anotaram-se

os valores obtidos. Em seguida os materiais foram levados para uma estufa à 105ºC durante 48 horas até atingir peso constante. Os materiais foram retirados da estufa e colocados em dessecador para resfriamento e posteriormente anotado os pesos obtidos. O percentual de umidade em base úmida foi calculado a partir da equação 1 e o Absolutamente Seco (A.S) a partir da equação 2, onde Pu corresponde ao peso da amostra úmida e Ps ao peso da amostra seca:

$$U = \frac{(Pu - Ps)}{Pu} \; x \; 100 \qquad \text{(Equação 1)}$$

$$AS = \frac{Ps}{Pu} \; x \; 100 \qquad \text{(Equação 2)}$$

4.2.2 Determinação de cinzas

O teor de cinzas tem como objetivo determinar a quantidade de material inorgânico presente na fibra na forma de óxidos. A metodologia de análise utilizada foi segundo a norma TAPPI T211-om-12.

Foram selecionados cadinhos de porcelana, limpos e posteriormente identificados. Em uma mufla a 525 ºC foram calcinados por período de 30 minutos. Após a retirada dos cadinhos, aguardou-se seu resfriamento no dessecador. Em uma balança analítica foram pesados e anotados seus valores obtidos após resfriamento. Pesou-se 2 gramas secos de material nos cadinhos e incinerou-se a 525 ºC durante 2 horas. Os cadinhos foram acondicionados no dessecador e após resfriamento foram pesados novamente. O valor do teor de cinzas (Tc) obteve-se na subtração do peso das cinzas juntamente com o peso do cadinho (Pac) pelo peso do cadinho (Pc), dividindo pelo peso da amostra seca (Pas), conforme a Equação 3:

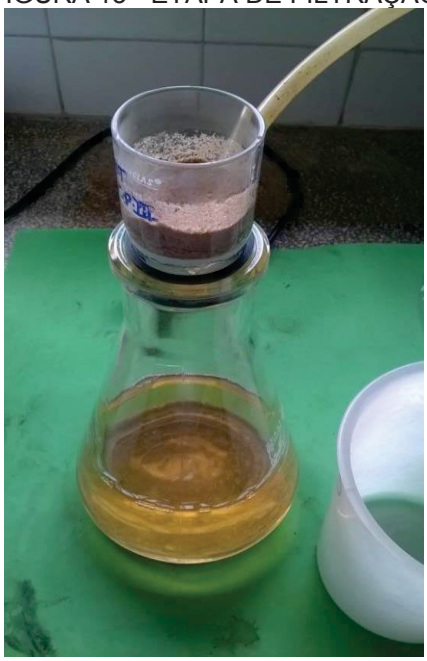
$$Tc = \left(\frac{Pac - Pc}{Pas}\right) \; x \; 100 \qquad \text{(Equação 3)}$$

4.2.3 Determinação de solúveis em água fria

Este método tem por objetivo determinar a solubilidade de substâncias da fibra em água fria, quando reduzida em serragem. A metodologia de análise utilizada foi segundo a norma TAPPI T1-os-50.

Em balança analítica pesou-se aproximadamente 2 gramas secos de serragem. Os materiais foram passados para béqueres de 400 mL e adicionados 300 mL de água destilada. Os materiais foram mantidos à temperatura ambiente durante 48 horas. Após este período, as misturas foram filtradas em cadinhos filtrantes (FIGURA 13) previamente secos em estufa à 105ºC, onde filtraram-se as misturas com aproximadamente 100 mL de água destilada.

FIGURA 13 - ETAPA DE FILTRAÇÃO



FONTE: O autor (2017).

Após a filtração os cadinhos foram colocados em estufa à 105ºC, durante 24 horas. Após o resfriamento em dessecador, os cadinhos filtrantes foram pesados. Para o cálculo do teor de extrativos em água fria (TEaf) utiliza-se a equação 4:

$$TEaf = \frac{Pas - (Pac - Pc)}{Pas} \; x \; 100 \qquad \text{(Equação 4)}$$

4.2.4 Determinação de solúveis em Hidróxido de Sódio (NaOH)

Este método tem por objetivo determinar a solubilidade da fibra em NaOH a 1%, quando reduzida a serragem. É usado geralmente para determinar o grau de ataque da fibra por fungos e outros agentes de deterioração. A metodologia de análise utilizada foi segundo a norma TAPPI T4-os-59 combinada com T212.

Em balança analítica pesaram-se 2 gramas secos da fibra, onde foram acondicionados e acrescentados 100 mL de solução de NaOH, tampados e levados para aquecimento em banho-maria com água em ebulição durante 1 hora, agitando-se cuidadosamente nos tempos de 10, 15 e 25 minutos após a início (FIGURA 14).

FIGURA 14 - AQUECIMENTO EM BANHO-MARIA

FONTE: O autor (2017).

Em cadinho filtrante previamente seco em estufa, as misturas foram filtradas e lavadas com água destilada em ebulição, 50 mL de solução de ácido acético 10% e novamente com água destilada quente. Os cadinhos foram colocados na estufa à 105ºC, durante 24 horas. Após a retirada, os cadinhos passaram pelo resfriamento em dessecador, e foram pesados posteriormente. O cálculo do teor de extrativos em NaOH (TE) foi realizado obedecendo a Equação 5:

$$TE = \frac{Pas-(Pac-Pc)}{Pas} \; x \; 100 \qquad \text{(Equação 5)}$$

4.2.5 Determinação de solúveis em água quente

Este método tem por objetivo determinar a solubilidade de substâncias da fibra em água quente, quando reduzida à serragem. A metodologia de análise utilizada foi segundo a norma TAPPI T1-os-50 combinada com T207.

Em balança analítica pesaram-se 2 gramas secos da fibra, onde foram acondicionados e acrescentados 100 mL de água destilada à temperatura de ebulição, tampados e levados para aquecimento em banho-maria com água à

temperatura de aproximadamente 95ºC durante 3 horas. Em cadinho filtrante previamente seco em estufa, as misturas foram filtradas e lavadas com aproximadamente 100 mL de água destilada em ebulição. Os cadinhos foram colocados na estufa à 105ºC, durante 24 horas. Após a retirada, os cadinhos passaram pelo resfriamento em dessecador, e foram pesados posteriormente. O cálculo de teor de extrativos em água quente (TEaq) obedece a Equação 6:

$$TEaq = \frac{Pas-(Pac-Pc)}{Pas}\ x\ 100 \qquad \text{(Equação 6)}$$

4.2.6 Determinação de Extrativos em Etanol e Tolueno

Este método tem por objetivo determinar o teor de substâncias extraíveis da fibra em solução de etanol-tolueno (50:50), são solubilizados através dos solventes, as resinas, óleos, ceras e graxas da fibra. A metodologia de análise utilizada foi segundo a norma TAPPI T204.

Em balança analítica foram pesados 2 gramas secos da fibra e transferiu-se para cartuchos de extração. Os cartuchos foram tampados com algodão, identificados com lápis e acondicionados no aparelho de Soxhlet (FIGURA 15). Em balões de extração foram colocadas “pedrinhas” de porcelana e deixados em estufa durante 2 horas.

FIGURA 15 - ETAPA DE EXTRAÇÃO

FONTE: O autor (2017).

Após a retirada, foram colocados no dessecador para resfriamento e pesados posteriormente. Logo após, foram adicionados 200 mL de mistura de 50% de etanol e 50% de tolueno. O balão foi conectado ao aparelho de Soxhlet, e realizou-se a extração durante 6 horas. Após a recuperação do solvente, os balões foram secos em estufa durante 24 horas. Após este período os balões foram acondicionados em dessecador para resfriamento e pesados em seguida. O cálculo de teor de extrativos (TEet) resulta do cálculo conforme Equação 7, onde, o peso do balão (Peb), o peso do balão (Pb), e peso da amostra seca (Pas) são assim representados:

$$TEet = \frac{Peb - Pb}{Pas} \; x \; 100 \qquad \text{(Equação 7)}$$

4.2.7 Determinação de Extrativos em Etanol

Este método tem por objetivo determinar o teor de substâncias extraíveis da fibra em etanol. A metodologia de análise utilizada foi segundo a norma TAPPI T204-cm7.

Em balança analítica foram pesados 2 gramas secos da fibra e transferiu-se para cartuchos de extração. Os cartuchos foram tampados com algodão, identificados com lápis e acondicionados no aparelho de Soxhlet. Em balões de extração foram colocadas “pedrinhas” de porcelana e deixados em estufa durante 2

horas. Após a retirada, foram colocados no dessecador para resfriamento e pesados posteriormente. Logo após, foram adicionados 200 mL de etanol a 99,8%. O balão foi conectado ao aparelho de Soxhlet, e realizou-se a extração durante 6 horas. Após a recuperação do solvente, os balões foram secos em estufa à 105ºC, durante 24 horas. Após este período os balões foram acondicionados em dessecador para resfriamento e pesados posteriormente. O cálculo do teor de extrativos em etanol (TEs) obedeceu a Equação 8:

$$TEs = \frac{Peb - Pb}{Pas} \; x \; 100 \qquad \text{(Equação 8)}$$

4.2.8 Determinação de Extrativos Totais

Este método tem por objetivo determinar o teor total de substâncias extraíveis da fibra (extrativos totais). A metodologia de análise utilizada foi segundo a norma TAPPI T264.

O conteúdo dos cartuchos resultante da determinação de etanol foi colocado em erlenmeyer, juntamente com 500 mL de água destilada fervendo. O erlenmeyer foi tampado com vidro de relógio, onde permaneceu em banho-maria durante 1 hora. Em cadinho filtrante previamente seco em estufa e pesado, as misturas foram filtradas e colocadas em estufa à 105ºC, durante 24 horas. Os cadinhos foram retirados, acondicionados em dessecador para resfriamento e posteriormente pesados. O cálculo de teor de extrativos totais (Tet) foi obtido obedecendo a Equação 9:

$$Tet = \frac{Pas - (Pac - Pc)}{Pas} \; x \; 100 \qquad \text{(Equação 9)}$$

4.2.9 Determinação do Teor de Lignina

Este método teve por objetivo calcular o teor de lignina na fibra. A metodologia de análise utilizada foi segundo a norma TAPPI T13-os-54 combinada com T222.

Do conteúdo resultante do procedimento de extrativos totais, foram pesados 1 grama seco de fibra e transferidos para béqueres pequenos. Foram adicionados 15 mL de ácido sulfúrico a 72% e a mistura permaneceu em contato durante 02 horas (FIGURA 16).

FIGURA 16 - FIBRA SECA COM ÁCIDO SULFÚRICO

FONTE: O autor (2017).

Após este período as misturas foram colocadas no erlenmeyer, onde foram adicionados 560 mL de água destilada fervendo. Os materiais foram para banho-maria à temperatura de 95ºC por 4 horas. Em cadinhos filtrantes previamente secos em estufa e pesados, as misturas foram filtradas e posteriormente colocadas em estufa e permaneceram durante 24 horas. Os cadinhos filtrantes foram retirados, acondicionados em dessecador para resfriamento e posteriormente pesados. O cálculo de teor de lignina (Tl) foi obtido obedecendo a Equação 10:

$$Tl = \frac{Pac - Pc}{Pas} \; x \; 100 \qquad \text{(Equação 10)}$$

4.3 DESLIGNIFICAÇÃO DAS FIBRAS

Com base nos reagentes citados para os processos de deslignificação nas publicações, foram utilizados: Clorito de sódio, Peróxido de hidrogênio, Ácido acético e Hidróxido de sódio, permitindo uma verificação na efetividade de remoção de substâncias que podem afetar no processo de desfibrilação mecânica na obtenção da nanocelulose.

4.3.1 Tratamento alcalino com hidróxido de sódio (NaOH)

As fibras secas, obtidas conforme descrito no tópico 4.1.1 foram cortadas como auxílio de uma tesoura, lavadas e secas em estufas e posteriormente submetidas ao tratamento alcalino com solução aquosa de hidróxido de sódio

(NaOH) a 5% (m/m), por 1 hora sob agitação mecânica, a 70 °C. Após a completa individualização, a solução foi filtrada e as fibras enxaguadas abundantemente Chaker et al. (2013).

4.3.2 Processo de deslignificação por clorito de sódio ($NaClO_2$)

O processo de deslignificação aplicado foi adaptado de Wise et al. (1946). Para cada 10 g de polpa foram utilizadas 1,5 g de clorito de sódio a 80% e 10 gotas de ácido acético glacial em 160 mL de água destilada. O material foi mantido em banho-maria a uma temperatura de 80 °C durante 1 hora. Foram realizadas três etapas de deslignificação, sendo que em cada intervalo a polpa foi lavada com água em abundância a fim de eliminar possíveis resíduos de $NaClO_2$.

4.3.3 Hidróxido de sódio combinado a peróxido de hidrogênio (H_2O_2)

Após o tratamento alcalino, as fibras foram branqueadas com solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) a 4% (m/m) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 24% (m/m), na proporção de 1:1, durante 2 horas sob agitação mecânica constante, a 50 °C. Ru; Qian (2015).

4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DESLIGNIFICADAS

4.4.1 Determinação do número *Kappa*

O número *Kappa* tem como objetivo determinar quantitativamente o teor de lignina resultante nas fibras após o processo de deslignificação. A metodologia de análise utilizada foi segundo a norma TAPPI T236 m-60.

Em uma determinada quantidade de fibra foi desintegrada com água destilada com 800 mL e armazenado em um béquer, juntamente foram acrescentados 100 mL de solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 4 N e 100 mL de solução de permanganato de potássio 0,1 N. A mistura foi mantida sob temperatura constante de 25 ºC e permaneceu em agitação durante 10 minutos. Logo após foram acrescentados 20 mL de solução de Iodeto de potássio (KI) e solução de amido a

0,5% como indicador. Esta mistura foi titulada com solução de tiossulfato de sódio ($Na_2S_2O_4$) 0,2 N até o aparecimento de uma coloração azulada (FIGURA 17).

FIGURA 17 - ETAPA DA TITULAÇÃO

FONTE: O autor (2017).

O volume de tiossulfato de sódio consumido ao final da titulação foi convertido para o valor aproximado de lignina presente nas fibras.

O cálculo do número kappa (k) é obtido pela multiplicação da quantidade em mL de permanganato realmente consumida (p) pelo fator de correção para 50% consumido de permanganato (f). O denominador do cálculo refere-se ao peso da polpa sem umidade na amostra, em gramas (w).

$$K = \frac{p \; x \; f}{w} \qquad \text{(Equação 11)}$$

4.5 OBTENÇÃO DA NANOCELULOSE DE CAPIM-DOS-PAMPAS

Após a análise de artigos sobre obtenção de nanocelulose, foram definidos os tratamentos químicos que seriam realizados para a deslignificação das fibras de capim-dos-pampas, bem como o número de passes para a obtenção da nanocelulose. Através de três tipos de tratamento químico nas fibras com dois tipos

de passes, permite-se comparar e obter da escala nanométrica através dos processos de desfibrilação mecânica.

As fibras previamente selecionadas passaram pelo processo de deslignificação, de acordo com a TABELA 1. O número de passes foi determinado após a inspeção visual até que o material apresentasse o aspecto de gel. Determinou-se o número de 5 e 10 passes durante a obtenção de nanocelulose pelo comportamento da mistura da água com a fibra. Uma suspensão de fibras e água destilada a uma consistência de 2% (m/v) foi submetida à desintegração mecânica no moinho Microprocessador *Super Masscolloider Masuko Sangyo,* com abertura entre as pedras de 0,1 mm e velocidade de rotação de 1500 rpm, (FIGURA 18). O moinho utilizado para obtenção da nanocelulose, pertence ao Laboratório de Polpa e Papel da Universidade Federal do Paraná.

TABELA 1 - PROCESSOS DE DESLIGNIFICAÇÃO E NÚMERO DE PASSES

Processos de Deslignificação	**Número de Passes**
Tratamento 1: Clorito de sódio 3 processos Tratamento 2: Hidróxido de sódio 1 processo + clorito de sódio 3 processos Tratamento 3: Hidróxido de sódio + peróxido de hidrogênio 1 processo	5 e 10

FONTE: O autor (2017).

FIGURA 18 - MOINHO SUPER MASSCOLLOIDER MASUKO SANGYO

FONTE: POTULSKI (2017).

O moinho consiste em um equipamento contendo pedras com sulcos, possuindo um disco de pedra rotativo e outro disco de pedra que permanece fixo, tendo uma abertura ajustável entre eles, durante o ciclo por meio do contato mecânico é gerado uma força de cisalhamento no material, fazendo com que gere a suspensão aquosa de tamanhos menores, ou seja, a desfibrilação do material deslignificado.

4.5.1 Nanocelulose como reforço de compósito de PVAc em emulsão

O PVAc em emulsão é um adesivo a base de Acetato de polivinila utilizado como cola de madeira. Para a obtenção do compósito foram utilizados 50% deste material comercial e a nanocelulose obtida por 5 e 10 passes do Tratamento 2 – hidróxido de sódio juntamente com o clorito de sódio - nas concentrações de 1%, 1,25% e 1,5%. Utilizou-se a nanocelulose obtida através do Tratamento 2 por apresentar o menor teor de lignina segundo o número *kappa*. O processo de formação dos filmes foi através do método *Casting,* a homogeneização se processou no agitador magnético durante 10 minutos em velocidade baixa constante, em temperatura ambiente (FIGURA 19). O compósito foi submetido à evaporação de água em formas circulares de silicone sobre uma mesa nivelada, onde permaneceu em temperatura controlada durante 48 horas (FIGURA 19) em uma sala climatizada

em temperatura de 23 ºC ± 2 ºC e umidade relativa de 50% ± 2% seguindo a norma TAPPI T402 – om 94, localizada no Laboratório de Polpa e Papel da Universidade Federal do Paraná.

FIGURA 19 - ETAPA DE AGITAÇÃO E SECAGEM DO COMPÓSITO

FONTE: O autor (2017).

4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DO CAPIM-DOS-PAMPAS, NANOCELULOSE E COMPÓSITOS OBTIDOS

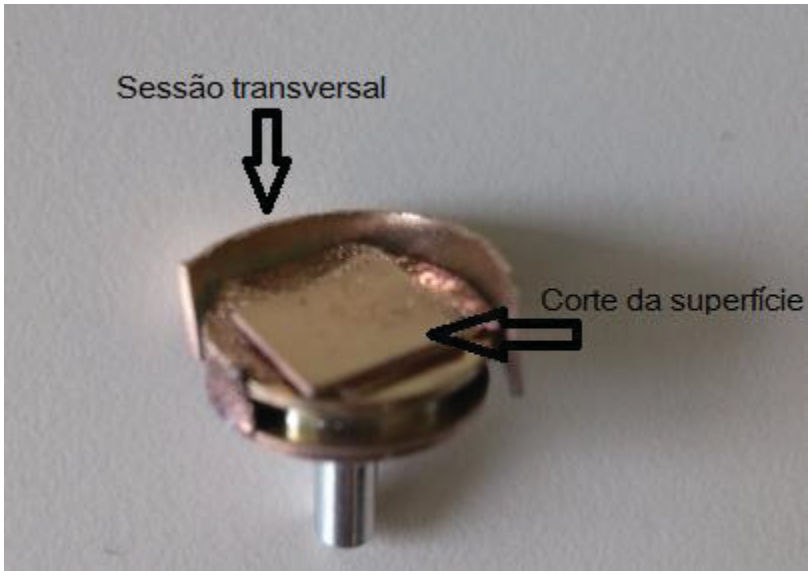
A morfologia da fibra do capim-dos-pampas foi estudada utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura modelo JEOL JSM 6360LV. As fibras foram metalizadas com ouro para um melhor contraste das imagens. Este equipamento encontra-se localizado no Departamento de Química da Universidade de Guadalajara, no México.

Para visualizar as estruturas e dimensões das suspensões de nanocelulose de capim-dos-pampas foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura Tescan modelo VEGA 3 LMU do Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná. As amostras foram acondicionadas em suportes metálicos recobertas com fitas condutoras de cobre, sobre as quais, com o auxílio de uma pipeta Pasteur, depositou-se uma gota diluída de nanocelulose. Posteriormente elas passaram por secagem em estufa a 40 ºC durante 2 horas. Após a secagem as amostras receberam fina camada de ouro por *sputtering* para prover condutibilidade elétrica

na superfície e aumentar a emissão de elétrons secundários, obtendo assim, micrografias de melhor qualidade.

Nos compósitos obtidos de nanocelulose de capim-dos-pampas e PVAc emulsão, foram realizadas as análises, para visualizar as estruturas e dimensões dos filmes com o Microscópio Eletrônico de Varredura Tescan, citado na visualização da suspensão de nanocelulose, com os mesmos critérios de preparação de amostras. Sendo que para a visualização da superfície, os filmes foram cortados e colados na fita condutora de cobre. Para a visualização da sessão transversal após a realização do ensaio de tração, os filmes foram cortados nas laterais e parte inferior. Posteriormente foram colados no suporte metálico, permitindo assim, uma melhor detecção do microscópio (FIGURA 20).

FIGURA 20 - AMOSTRA DO COMPÓSITO NO SUPORTE METÁLICO



FONTE: O autor (2017).

4.7 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR) DA FIBRA E NANOCELULOSE DE CAPIM-DOS-PAMPAS

A identificação e caracterização das estruturas da fibra do capim-dos-pampas e da nanoceulose, foram feitas com o uso de um Espectrofotômetro de Infravermelho de transformada de Fourier modelo Nicolet 870, com uma faixa de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1}, com 16 (dezesseis) varreduras e uma resolução de 4 cm^{-1}. A técnica foi realizada por ATR (Refrectância Total Atenuada).

Este equipamento encontra-se localizado no Departamento de Química da Universidade de Guadalajara, no México.

4.8 DIFRAÇÃO DE RAIOS X NA FIBRA E NANOCELULOSE DE CAPIM-DOS-PAMPAS

Os difratogramas de Raios X da fibra e nanocelulose de capim-dos-pampas foram observados utilizando um Difratômetro modelo D8 Advance da marca Bruker, com uma fonte de radiação Cu-Kα com comprimento de onda de 1,54060 Ă. As amostras foram expostas com operação de 40 kV e uma corrente de 20 mA. Este equipamento encontra-se localizado no Departamento de Física da Universidade de Federal do Paraná.

Para a realização da difração de raios X na fibra, utilizou-se a serragem do material. A suspensão de nanocelulose foi colocada em formas de silicone, onde permaneceram durante 48 horas em uma sala climatizada em temperatura de 23 ºC ± 2 ºC e umidade relativa de 50% ± 2% seguindo a norma TAPPI T402 – om 94, localizada no Laboratório de Polpa e Papel da Universidade Federal do Paraná. Obteve-se assim, um material seco semelhante a uma folha de papel, que pode ser desintegrado mecanicamente.

4.9 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) DO CAPIM-DOS-PAMPAS

Os termogramas TGA da fibra do capim-dos-pampas foram obtidos no equipamento Perkin Elmer modelo TGA-8000 em uma faixa de temperatura de 40 a 700 ºC, com aquecimento de 10 ºC/min em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 20 mL/min. Este equipamento encontra-se localizado no Departamento de Química da Universidade de Guadalajara, no México.

4.10 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) DA NANOCELULOSE DE CAPIM-DOS-PAMPAS

A caracterização das estruturas e as dimensões da suspensão de nanocelulose de capim-dos-pampas foram realizadas utilizando o Microscópio Eletrônico de Transmissão Jeol – JEM 1200EX-II – com câmera de alta resolução

CCD Gatan (Orius SC1000B) localizado no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná. As amostras foram acondicionadas em telas de parlódio, para uma melhor visualização foram realizadas diluições a partir de 5 µL da suspensão de nanocelulose em 20 mL de água destilada.

4.11 ANÁLISE DE DSC (CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL) NA NANOCELULOSE DE CAPIM-DOS-PAMPAS

As análises foram realizadas no aparelho Discovery DSC, localizado no Departamento de Química da Universidade de Guadalajara, no México. Para efetuar as análises das amostras de nanocelulose, houve o aquecimento de 10 até 400ºC das mesmas em placas circulares de alumínio. A razão de aquecimento e resfriamento utilizada foi de 10 ºC/min. em todos os intervalos. A amostra permaneceu por 1 minuto em cada extremo para equilibrar a temperatura.

Para o preparado das amostras a nanocelulose passou por secagem em estufa durante 7 dias à 40 ºC. Após a secagem foram realizados cortes circulares aproximadamente do tamanho da cápsula de alumínio, o material foi pesado e prensado antes de ser colocado no aparelho de DSC.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão discutidos os principais resultados obtidos no trabalho, juntamente com as imagens que permitam sua comprovação.

5.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO CAPIM-DOS-PAMPAS

5.1.1 Determinação de umidade e cinzas

O método de verificação de umidade (TABELA 2) por estufa promove uma determinação do teor de água presente nas fibras, sendo este, um dado determinante para análises posteriores.

O teor de umidade do capim-dos-pampas de 14% encontra-se próximo ao valor citado por Annunciado (2005) de 12% nas fibras de coco e 11,7% nas fibras de sisal. Como as fibras são materiais higroscópicos, não é comum analisar-se amostras completamente secas, devido a possíveis mudanças na estrutura e composição, que acontecem durante a secagem e à dificuldade de pesagem de amostras sem absorção de umidade do ambiente. Sendo assim, a determinação de umidade é imprescindível para a quantificação da água presente no material (KLOCK et al., 2005).

A determinação de cinzas (TABELA 2) foi obtida pelo método de combustão, também conhecido como mineralização a seco, onde ocorre um processo de oxidação de uma amostra orgânica com oxigênio ou ar a altas temperaturas (geralmente entre 100 ºC e 110 ºC), conservando os componentes inorgânicos para análise (SKOOG et al., 2006).

TABELA 2 - ANÁLISES DE UMIDADE E CINZAS DO CAPIM-DOS-PAMPAS

Determinações	**Teor (%)**
Umidade	14 ± 1
Cinzas	4,10 ± 0,03
Absolutamente Seco	86 ± 1

Os resultados estão apresentados como a média das triplicatas ± desvio padrão.
FONTE: O autor (2017).

5.1.2 Determinação de solúveis da fibra

A solubilização em hidróxido de sódio mostra o comportamento da planta perante o ataque químico. A estrutura fina dos materiais celulósicos é composta por regiões cristalinas e amorfas. As regiões amorfas absorvem facilmente produtos químicos, enquanto as regiões cristalinas dificultam a penetração química nas fibras (ABRAHAMA et al., 2013).

Os principais componentes da fração solúvel em água são carboidratos, proteínas e sais inorgânicos. A distinção entre os componentes extraíveis não é precisa, por exemplo, os taninos que são principalmente solúveis em água quente, mas também são encontrados em extratos alcoólicos (KLOCK et al., 2005).

Segundo Klock et al. (2005) à temperaturas mais elevadas ocorre aumento de solubilidade em função do tempo, sendo este fator verificado nos resultados da solubilidade em água quente em relação à solubilidade em água fria.

A TABELA 3 demonstra os resultados de análise de solubilidade em água fria, água quente e hidróxido de sódio (NaOH) no capim-dos-pampas.

O capim-dos-pampas em serragem apresentou solubilidade próxima à fibra de pinus em água fria (2,83%), água quente (3,48%) e em hidróxido de sódio (1,24%) (TROMBETTA, 2010). Esta baixa solubilidade encontrada na serragem de capim-dos-pampas foi observada nas etapas que eram necessárias a incorporação de soluções aquosas para análises posteriores. O teor de solubilidade em hidróxido de sódio de 43,1% indica que a fibra possui um bom comportamento perante o tratamento alcalino, sendo um resultado preliminar satisfatório para a utilização deste reagente no pré-tratamento.

TABELA 3 - SOLUBILIDADE DO CAPIM-DOS-PAMPAS

Solubilidade em teor de extrativos	**Teor (%)**
Água fria	16 ± 3
Água quente	19 ± 1
Hidróxido de sódio (NaOH)	43,1 ± 0,4

Os resultados estão apresentados como a média das triplicatas ± desvio padrão.
FONTE: O autor (2017).

5.1.3 Determinação de extrativos da fibra

Os extrativos são compostos que podem ser extraídos de materiais lignocelulósicos, tanto por solventes polares quanto por apolares, que não são componentes estruturais da parede celular. Os extrativos podem variar quantitativa ou qualitativamente, oscilando, em materiais provenientes de madeiras, de 2% a 5%, podendo alcançar teores de 15% em algumas espécies tropicais (MORAIS *et al.*, 2010).

A TABELA 4 demonstra os teores de extrativos do capim-dos-pampas perante os solventes etanol e tolueno, esta mistura solubiliza através da extração, as resinas, óleos, ceras e graxas presentes na fibra. Os extrativos totais foram inferiores aos de capim-sapê (13,8%) e muito próximo da fibra de pinus (6,71%) (BENINI, 2015; TROMBETTA, 2010). Os teores de extrativos mostram que o capim-dos-pampas possui um baixo teor de óleos, sendo um resultado satisfatório para utilização da fibra em meio aquoso na obtenção da nanocelulose.

TABELA 4 - TEOR DE EXTRATIVOS DO CAPIM-DOS-PAMPAS

Extrativos	**Teor (%)**
Etanol/Tolueno	5 ± 1
Etanol	0,9 ± 0,5
Totais	7,0 ± 0,5

Os resultados estão apresentados como a média das triplicatas ± desvio padrão.
FONTE: O autor (2017).

Neste presente trabalho foi realizado o método conhecido como lignina de Klason, no qual se emprega uma solução diluída de ácido sulfúrico para dissolver todos os carboidratos, permanecendo somente a lignina, insolúvel, que é filtrada, e verificada sua massa (MORAIS et al., 2010).

O teor obtido pelo método lignina de Klason foi de 20 ± 0,8%. Segundo Klock *et al.* (2005) a composição média de lignina das fibras oriundas de materiais folhosos são de 20 ± 4%. A lignina encontrada no capim-dos-pampas foi inferior ao encontrado na cana de açúcar (24,47%) e superior ao do capim-sapê (14,3%) (OGATHA, 2013; BENINI, 2015).

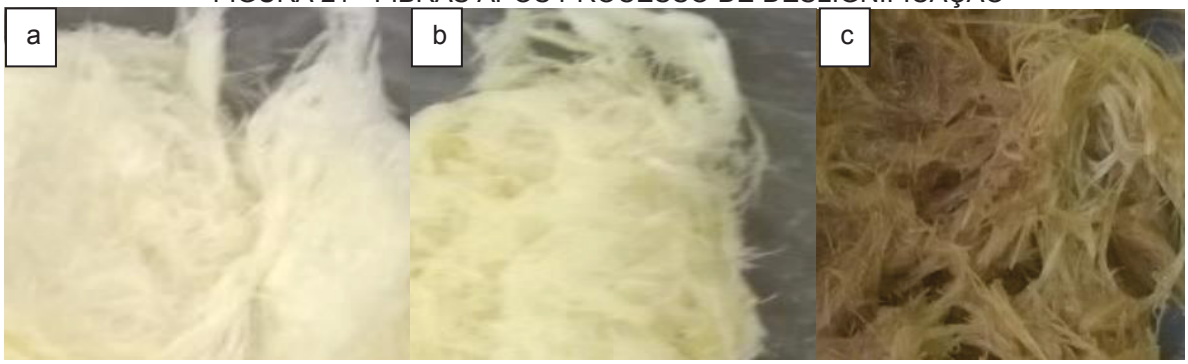
Antes de ser feita a análise, devido à maciez do capim-dos-pampas, acreditava-se que o teor de lignina seria baixo, o que ajudaria na obtenção da

nanocelulose. A lignina é responsável pela rigidez da parede celular na fibra, sendo assim, o baixo teor indica que a superfície do material será mais facilmente atingida, favorecendo assim a desfibrilação mecânica na obtenção da nanocelulose.

5.1.4 Determinação do número *Kappa*

Na FIGURA 21 são observadas nos três tipos de tratamentos, ou seja, (a), (b) e (c), com a coloração adquirida das fibras após o tratamento. Na FIGURA 21 (a) as fibras tratadas com clorito de sódio adquiriram a coloração branca e apresentaram mais fragilizadas, sendo facilmente desintegrada com as mãos. Na FIGURA 21 (b) observa-se uma coloração amarelada após o tratamento com hidróxido de sódio e clorito de sódio e as fibras também ficaram frágeis. Na FIGURA 21 (c) após o tratamento com hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio, observa-se a fibra com pouca variação da coloração original e a resistência do material parecia não diferir da planta sem tratamento.

FIGURA 21 - FIBRAS APÓS PROCESSO DE DESLIGNIFICAÇÃO



FONTE: O autor (2017).
LEGENDA: Tratamento 1 – Clorito de sódio (FIGURA a); Tratamento 2 – Hidróxido de sódio e Clorito de sódio (FIGURA b) e tratamento 3 – Hidróxido de sódio e Peróxido de hidrogênio (FIGURA c).

Como método de avaliação quantitativa na remoção da lignina nas fibras que sofreram processo de deslignificação por ataque químico, neste presente trabalho foi utilizado à determinação do número *Kappa*. O método resulta no volume de permanganato de potássio consumido pela fibra, através da oxidação da lignina residual. Na TABELA 5 os valores encontrados do número Kappa, bem como o tipo de ataque químico sofrido pelas fibras são mencionados.

TABELA 5 - DETERMINAÇÃO DO NÚMERO *KAPPA* E TEOR DE LIGNINA CORRESPONDENTE

Ataque químico	**Número *Kappa***	**Teor de lignina correspondente (%)**
Clorito de sódio	25,2 ± 0,3	3,3
Hidróxido de sódio e Clorito de sódio	18,3 ± 0,9	2,4
Hidróxido de sódio e Peróxido de hidrogênio	50,6 ± 0,4	6,6

Os resultados estão apresentados como a média das triplicatas ± desvio padrão.
FONTE: O autor (2017).

A determinação do número *Kappa*, possibilitou identificar que o processo de ataque químico para a deslignificação das fibras mais eficiente foi com a utilização de hidróxido de sódio (NaOH) juntamente com o clorito de sódio ($NaClO_2$). O teor de lignina correspondente de 2,4% encontrado após este processo por ataque químico facilita o processo de desfibrilação para a obtenção da nanocelulose. O tratamento utilizando o Hidróxido de sódio e Peróxido de hidrogênio apresentou maior teor de lignina correspondente de 6,6%. O tratamento com peróxido de hidrogênio não acarretou uma diminuição tão grande quanto o clorito, pois ele é menos efetivo para a deslignificação e mais utilizado para o branqueamento da coloração, pois age sobre compostos diferentes do que a lignina.

As amostras de fibras tratadas com o hidróxido de sódio passaram por uma modificação ocasionada pelo tratamento, sendo este, um rompimento da ligação de hidrogênio no grupo hidroxila (OH) presente na estrutura da fibra, aumentando assim a rugosidade superficial. Este tratamento remove uma quantidade significativa de lignina, cera e óleos que recobrem a superfície externa da parede celular da fibra, despolimerizando a celulose amorfa, removendo grande parte da hemicelulose das fibras (BELTRAMI et al., 2014).

No processo de deslignificação da fibra utilizando-se o clorito de sódio ($NaClO_2$) acidificadas com ácido acético (CH_3COOH), observa-se que a lignina reage com o clorito de sódio e ocorre uma fragmentação oxidativa da lignina e parte da lignina dissolve-se como cloreto de lignina. São empregadas condições ácidas para uma remoção de impurezas que estejam ligadas às superfícies das fibras. O percentual de aumento do componente de celulose e diminuição da lignina com cada etapa de processamento são as principais observações (ABRAHAM et al., 2013; CHEN et al., 2014).

Processos utilizando o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) são técnicas que costumam catalisar o processo de deslignificação, atacando a estrutura do anel de lignina. Normalmente, os agentes de oxidação são usados para melhorar os efeitos dos pré-tratamentos alcalinos. Este tratamento é adequado para a extração de celulose (sendo dificilmente decomposta sob essa condição), mais agressivo na lignina e parcialmente na hemicelulose. Este processo utilizando o peróxido de hidrogênio apresenta uma seletividade deste, como agente de branqueamento, pois ele depende fortemente da concentração dos metais no material lignocelulósico (MAHECHA et al., 2015; LEE et al., 2014).

5.2 ANÁLISES MORFOLÓGICAS DO CAPIM-DOS-PAMPAS

5.2.1 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da fibra

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite visualizar as estruturas e as dimensões da fibra bruta do capim-dos-pampas e a FIGURA 22 (a) mostra a micrografia com aumento de 100 vezes o tamanho das fibras que têm uma escala marcada de 100 μm.

Para a realização das análises de fraturas das fibras naturais em termos de parâmetros estruturais, é possível classificar os modos de fratura em dois grupos: (a) intercelular e (b) intracelular. A fratura intercelular é onde a propagação de trinca é principalmente entre as células, devido à fraca ligação entre as mesmas não sendo observado o saca-fibras de microfibrilas. Fibras com elevada resistência mecânica apresentam este tipo de fratura. A fratura intracelular é caracterizada pela propagação de trinca através das células, apresentando alongamento na ruptura maior que 4% e menor resistência mecânica (TOMCZAK, 2010).

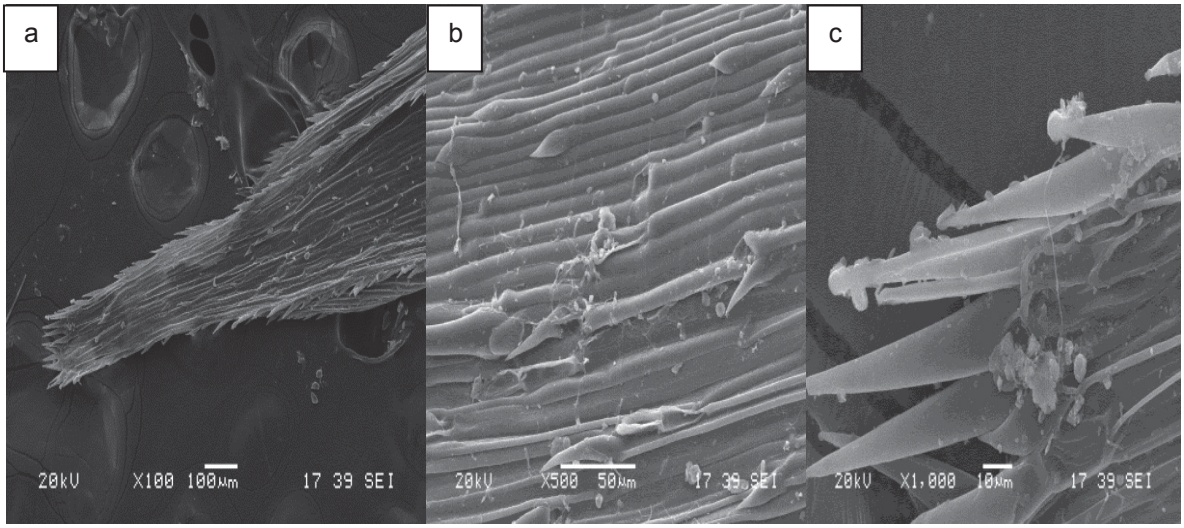
As fibras são formadas por um feixe composto de células individuais denominadas fibras elementares ou microfibrilas, unidas entre si pela lignina e polioses, de maneira a formar filamentos contínuos em todo o sentido do comprimento da fibra e proporcionando assim, certa rigidez a mesma (MARTIN et al., 2009).

Na FIGURA 22 (b) com aumento de 500 vezes o tamanho das fibras com uma escala marcada de 50 μm, são observadas a morfologia das fibras, que possuem tamanhos e formas diferentes, e a superfície da fibra é semelhante ao

observado em outras fibras lignocelulósicas, isto é, mostrando os canais longitudinais com defeitos na superfície.

A FIGURA 22 (c) com aumento de 1000 vezes o tamanho das fibras com uma escala marcada de 10 μm observa-se seções laterais de fibras, mostrando a estrutura celular que revela uma parede celular grossa e grande lúmen de forma irregular, que pode ser observado em outras fibras como bagaço de cana de açúcar, sisal e curauá (TROMBETTA, 2014).

FIGURA 22 - FOTOMICROGRAFIA DA FIBRA CAPIM-DOS-PAMPAS OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM 20 KV

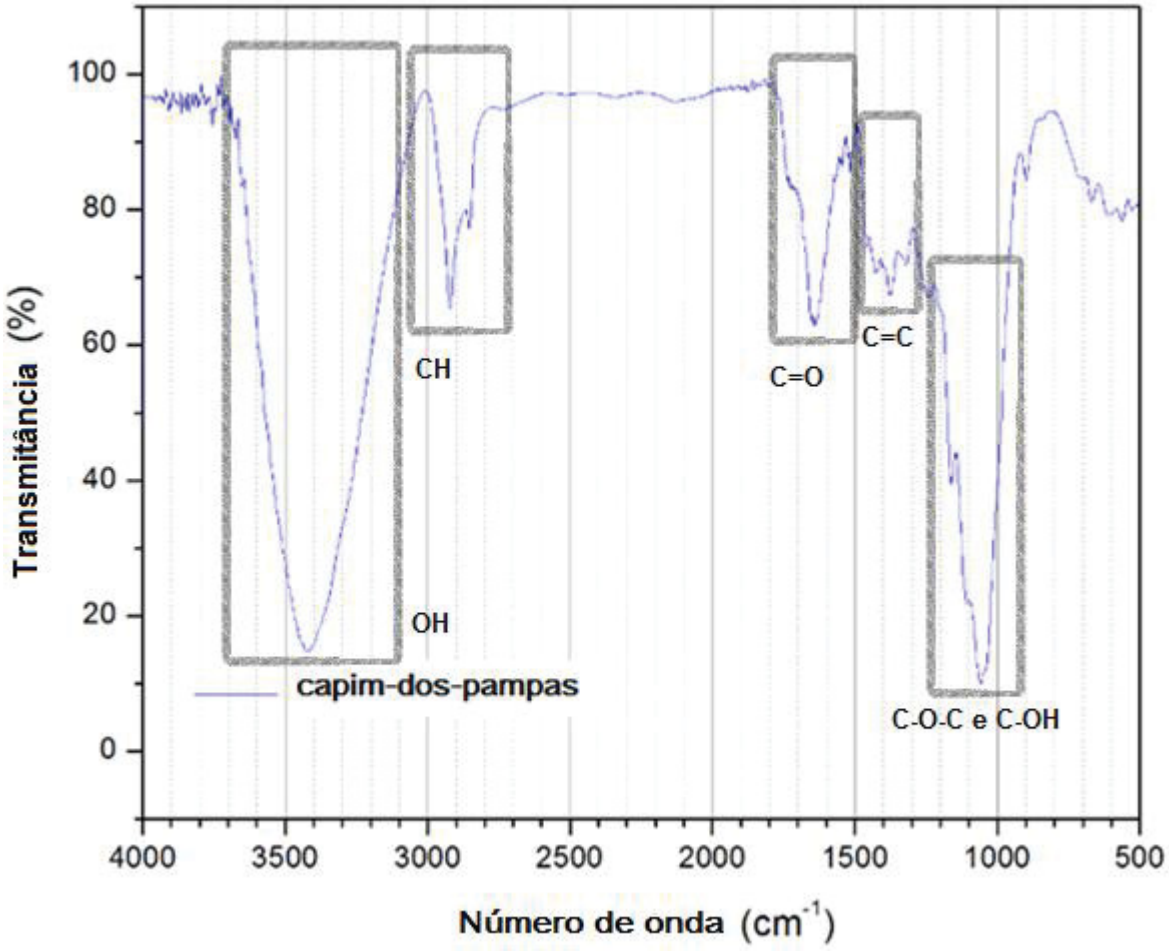


FONTE: O autor (2017).
LEGENDA: a – aumento 100 vezes; b – aumento 500 vezes; c – aumento 1000 vezes.

5.2.2 Espectroscopia no infravermelho (FTIR) da fibra

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier permite avaliar os grupos orgânicos presentes no capim-dos-pampas. É um método complementar, que fornece informações sobre composição química, conformação molecular e padrões de ligação de hidrogênio na região amorfa de celulose (KALLEL et al., 2016).

FIGURA 23 - ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DA FIBRA CAPIM-DOS-PAMPAS



FONTE: O autor (2017).

O espectro FTIR da FIGURA 23 mostra bandas de absorção de grupos químicos característicos de lignocelulósicos compostos de fibra: celulose, hemicelulose e lignina. Os principais componentes são, portanto, alcenos, grupos aromáticos e vários grupos contendo oxigênio (éster, cetona e álcool). Uma ampla banda de absorção na região 3600-3100 corresponde à característica vibração do alongamento O-H e ligação de hidrogênio dos grupos hidroxila. Os picos em 2925 e 2854 cm^{-1} são a banda característica para alongamento C-H com vibração de CH e CH_2 em componentes de celulose e hemicelulose, enquanto a absorbância a 1743 cm^{-1} pertence à carbonila C=O. A vibração da ligação do ácido carboxílico na lignina ou grupo éster em hemicelulose e o pico pequeno a 1517 cm^{-1} são atribuídos ao alongamento C=C do anel aromático da lignina (DE ROSA et al., 2010; ABRAHAM et al., 2013). As bandas em 1100 cm^{-1} da vibração de C-O-C e C-OH a 1060 e 1050 cm^{-1} são referentes à cadeia da celulose que surgem de componentes polissacarídeos (TOMCZAK, 2010).

5.2.3 Difrações de Raios-x da fibra

As fibras celulósicas apresentam ordenamento tridimensional, contendo duas fases, a estrutura supramolecular de um polímero é considerada como um sistema de fases cristalinas (ordenadas) e amorfas (desordenadas). As propriedades mecânicas dos materiais lignocelulósicos são dependentes do índice de cristalinidade (MARTIN et al., 2009).

A estrutura cristalina de celulose pode ser bem estudada pelos padrões de Raios-x. Os dois picos de características em torno de 22º e 15º, encontrados em todos os difractogramas, provavelmente estarão associados à estrutura de cristalina da celulose, os resultados encontram-se juntamente com os valores encontrados das amostras de nanocelulose na seção 5.3.6. Os arranjos cristalinos ordenados na celulose aparecem devido à formação de ligações de hidrogênio inter e intramolecular pelos grupos hidroxila. A ligação de hidrogênio restringe o movimento livre das cadeias celulósicas e as cadeias se alinham entre si de forma ordenada, resultando em um cristalino. No caso da fibra bruta, esses núcleos cristalinos estão incorporados na matriz de componentes amorfos como hemiceluloses, lignina e pectina (CHANDRA *et al.*, 2016).

O índice de cristalinidade da fibra foi obtida pelo aparelho de DRX no valor de 30,5%, sua apresentação no tópico 5.3.6 juntamente com os resultados de índice de cristalinidade de nanocelulose obtida pelos três tipos de tratamento, com 5 e 10 passes.

5.2.4 Análise termogravimétrica (TGA) da fibra

O TGA foi realizado para estudar as características de degradação das fibras. A degradação térmica da fibra bruta é um processo de vários estágios, pois diferentes componentes celulósicos e não celulósicos com diferentes temperaturas de decomposição estão presentes na fibra bruta (CHANDRA et al., 2016).

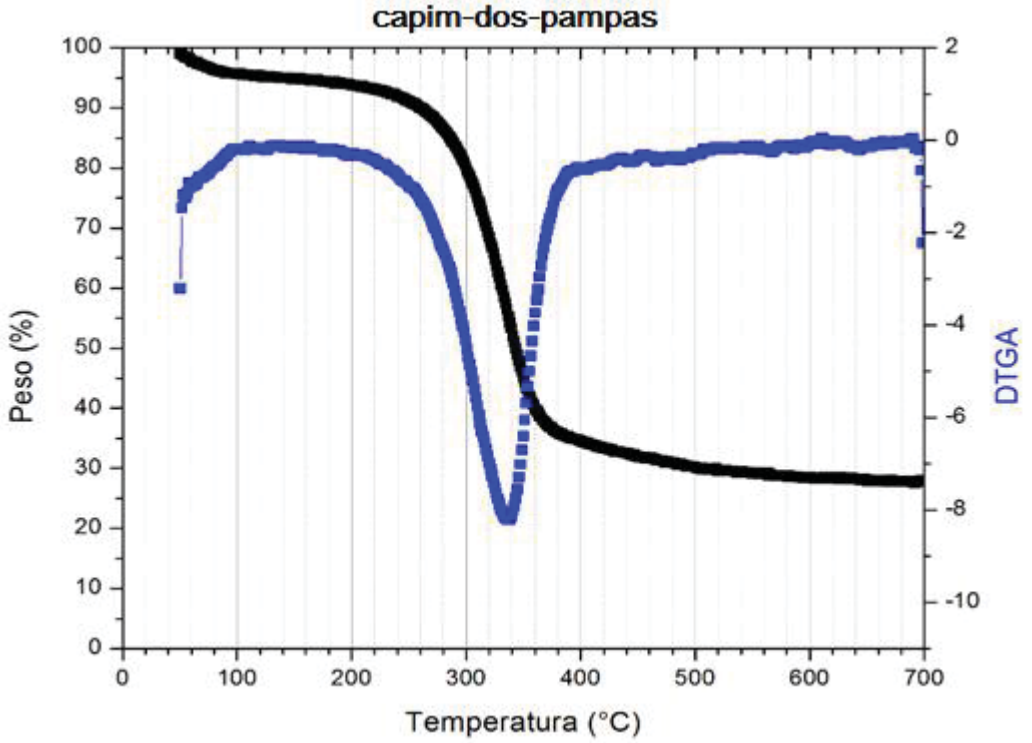
As propriedades de decomposição térmica foram determinadas a partir das curvas TGA (linha preta) e DTGA (linha azul). De acordo com FIGURA 24 observa-se as posições de pico de degradação correspondentes, obtidas a partir das curvas DTGA. Todas as curvas TG apresentam uma pequena queda inicial entre 25 e 150ºC, que correspondem à umidade absorvida nas superfícies dos materiais. A

fibra, devido a presença de celulose, apresentou degradação final em cerca de 400ºC. Em 240ºC é iniciada uma perda de massa mais significativa (em torno de 10%) que vai até 360ºC, quando aproximadamente 65% da massa já foi degradada. Na faixa de 360ºC a 500ºC a fibra é totalmente degradada, restando um resíduo mineral. Por volta de 340ºC, observa-se o pico da derivada. Assim, o material pode ser considerado bastante estável termicamente, o que permite o seu uso em temperaturas relativamente elevadas. A literatura mostra que na faixa entre 250 a 380ºC ocorre a degradação da hemicelulose e da celulose e na faixa entre 250 e 800ºC ocorre a degradação da lignina (SATYANARAYANA et al., 2013; BROWNING, 2003).

Pode ser observado que o capim-dos-pampas é estável termicamente até aproximadamente 240ºC, valor superior ao de fibras de coco com perda de massa inicial em 200ºC, e valor aproximado ao de taquara-lixa com perda de massa inicial em 250ºC (TOMCZAK, 2010; NETO, 2014).

A alta estabilidade térmica do capim-dos-pampas pode ser relacionada ao alto índice de cristalinidade (30,5%) e ao alto teor de lignina da fibra (20%). Segundo a análise de TGA foi obtido um resíduo mineral de 25%, sendo este valor muito acima do resultado da análise de cinzas realizado na caracterização da fibra (4,10%). A influência do valor tão alto encontrado pela análise de TGA pode estar associada ao Nitrogênio ser utilizado para a queima durante o procedimento, diferente da análise de cinzas que realiza a queima gerando Dióxido de carbono e água.

FIGURA 24 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA FIBRA CAPIM-DOS-PAMPAS



FONTE: O autor (2017).

5.3 ANÁLISES DA NANOCELULOSE DE CAPIM-DOS-PAMPAS

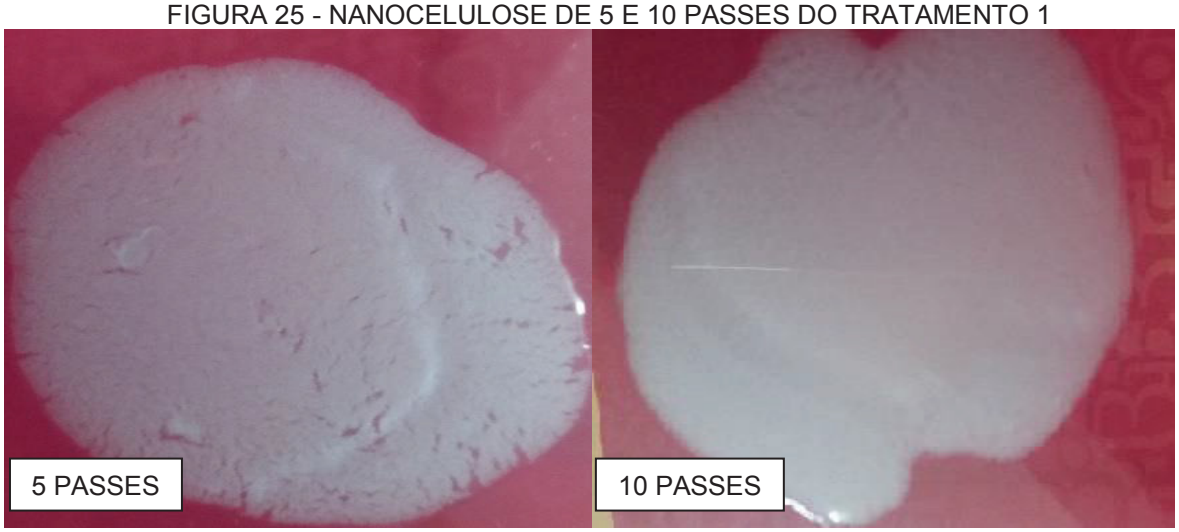
5.3.1Nanoceluloses produzidas

Para a obtenção de nanocelulose os passes variam de acordo com as características e tratamentos realizados nas fibras, com base em trabalhos publicados, determinou-se a utilização de 5 e 10 números de passes do material no moinho. A definição do número de passes possui grande importância sobre as características das CNF, pois o tratamento físico insuficiente pode não promover a desfibrilação adequada. Com tratamento físico em excesso, as CNF perdem qualidade e gera um gasto energético desnecessário, conseqüentemente encarecem o produto.

Foram utilizados 3 (três) tipos de tratamentos na obtenção de nanocelulose, a partir da fibra deslignificada de capim-dos-pampas. Para uma comparação dos tratamentos e números de passes do moinho para obtenção de nanocelulose, optou-se em produzi-la a partir dos 3 (três) tipos de tratamento de deslignificação.

A FIGURA 25, mostra a nanocelulose obtida por 5 e 10 passes do Tratamento 1 - com clorito de sódio ($NaClO_2$), onde observa-se uma maior viscosidade aparente do gel obtido através dos 10 passes do tratamento. O tratamento 1 na determinação do número kappa obteve o segundo menor teor de lignina de 3,3%.

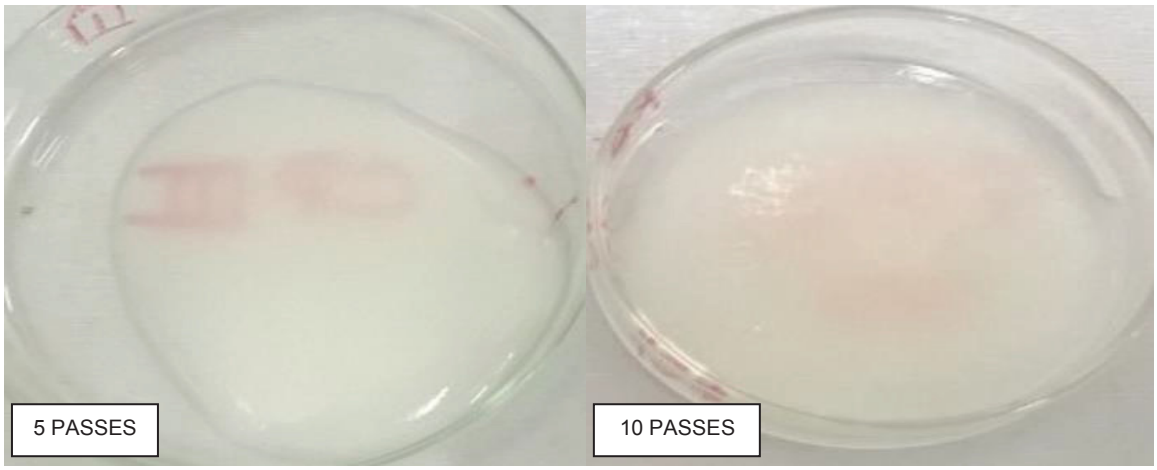
FIGURA 25 - NANOCELULOSE DE 5 E 10 PASSES DO TRATAMENTO 1



FONTE: O autor (2017).

Na FIGURA 26, mostra a nanocelulose obtida por 5 e 10 passes do Tratamento 2 - hidróxido de sódio (NaOH) juntamente com clorito de sódio ($NaClO_2$), onde observa-se uma maior viscosidade aparente do gel obtido através dos 10 passes do tratamento. De acordo com o número kappa realizado nas fibras após os tratamentos de deslignificação, identificou-se o menor teor de lignina no tratamento 2, uma característica citada por Potulski (2016), onde após a remoção da lignina que proporciona rigidez à fibra, pode-se facilitar o processo de desfibrilação e reduzir a energia gasta na obtenção de nanofibrilas.

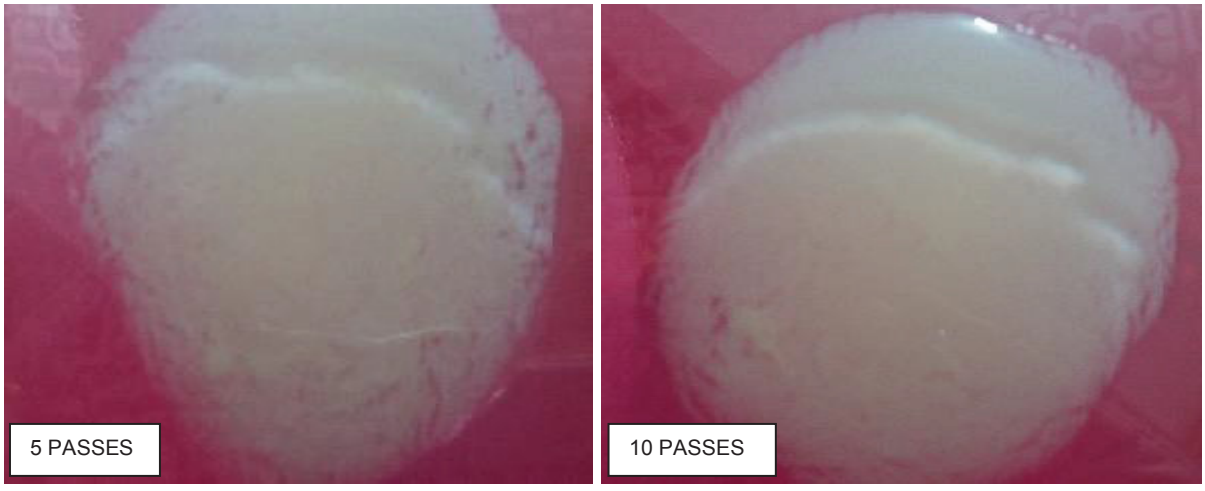
FIGURA 26 - NANOCELULOSE DE 5 E 10 PASSES DO TRATAMENTO 2



FONTE: O autor (2017).

Na FIGURA 27, mostra a nanocelulose obtida por 5 e 10 passes do Tratamento 3 - hidróxido de sódio (NaOH) juntamente com peróxido de hidrogênio (H_2O_2), onde observa-se uma maior viscosidade aparente do gel obtido através dos 10 passes do tratamento. De acordo com o número kappa realizado nas fibras o tratamento 3 foi o que apresentou maior teor de lignina, sendo assim possível verificar a diferença na viscosidade aparente com os demais tratamentos. Visualmente, a cor da nanocelulose do Tratamento 3, apresentou-se mais escura do que a dos demais tratamentos.

FIGURA 27 - NANOCELULOSE DE 5 E 10 PASSES DO TRATAMENTO 3



FONTE: O autor (2017).

Após a desintegração a celulose microfibrilada é tipicamente obtida como uma suspensão líquida, geralmente em água. Durante a homogeneização, a

suspensão muda de baixa viscosidade para um meio de alta viscosidade. Normalmente uma suspensão de fibra de 2% em peso é usada para a preparação da celulose microfibrilada. Estas suspensões exibem um comportamento semelhante a um gel (DUFRESNE, 2013).

5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) na nanocelulose de capim-dos-pampas

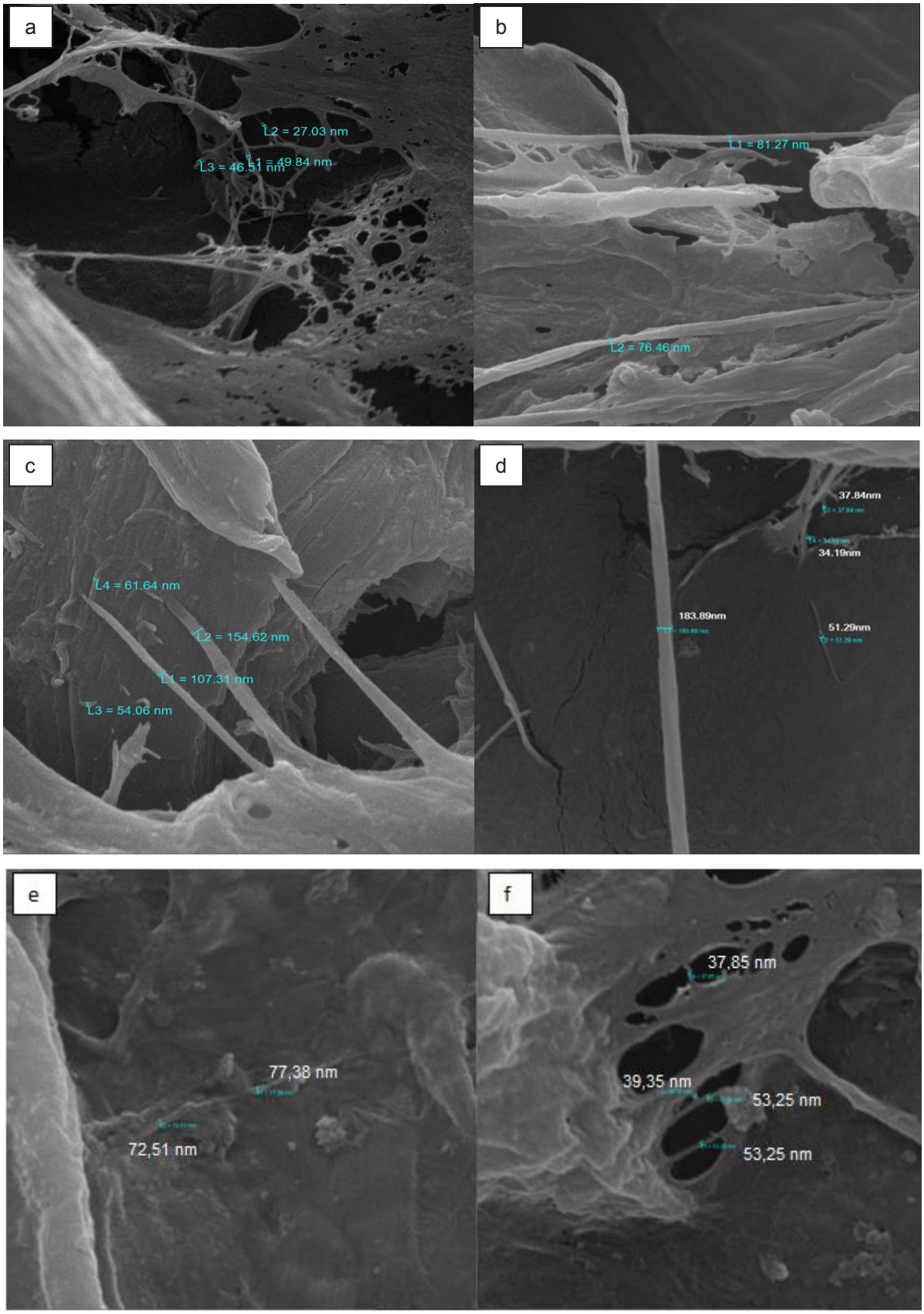
Nas imagens obtidas através das análises de MEV são observadas escalas nanométricas, mostrando claramente a presença de nanocelulose obtida a partir da fibra de capim-dos-pampas. Segundo Kalia e colaboradores (2014), CNF consiste em celulose longa, flexível e nanofibras emaranhadas, apresentando diâmetros na ordem de 10 a 100 nm.

Na FIGURA 28, são observadas fibrilas longas com diâmetro na faixa de 27 até 183,89 nm, onde (a) através do tratamento com hidróxido de sódio e clorito de sódio com 5 passes são observadas fibras à 1 µm de 27,03 nm, 46,51 nm e 49,84 nm; (b) através do tratamento do clorito de sódio com 5 passes à 1 µm de 76,46 nm e 81,27 nm; (c) através do tratamento de hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio com 5 passes à 1 µm de 54,06 nm, 61,64 nm, 107,31 nm e 154,62 nm; (d) através do tratamento de hidróxido de sódio e clorito de sódio com 10 passes à 2 µm de 34,19 nm, 37,84 nm, 51,29 nm e 183,89 nm; (e) através do tratamento clorito de sódio com 10 passes à 2 µm de 72,51 nm e 77,38 nm; (f) através do tratamento de hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio com 10 passes à 2 µm de 37,85 nm, 39,35 nm, e duas medidas de 53,25 nm.

Devido à magnificação do microscópio de varredura foi possível encontrar escalas acima de 27,03 nm, sendo esta medição encontrada no tratamento mais eficiente segundo o número Kappa, com 10 passes de obtenção de gel, sendo essa a melhor viscosidade aparente encontrada das suspensões de nanocelulose obtidas.

A largura está geralmente na faixa de 3 a 100 nm dependendo da fonte de celulose, processo de desfibrilação e pré-tratamento utilizado (DUFRESNE, 2013).

FIGURA 28 - FOTOMICROGRAFIAS DE NANOCELULOSE DE CAPIM-DOS-PAMPAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM AUMENTO DE 50 VEZES



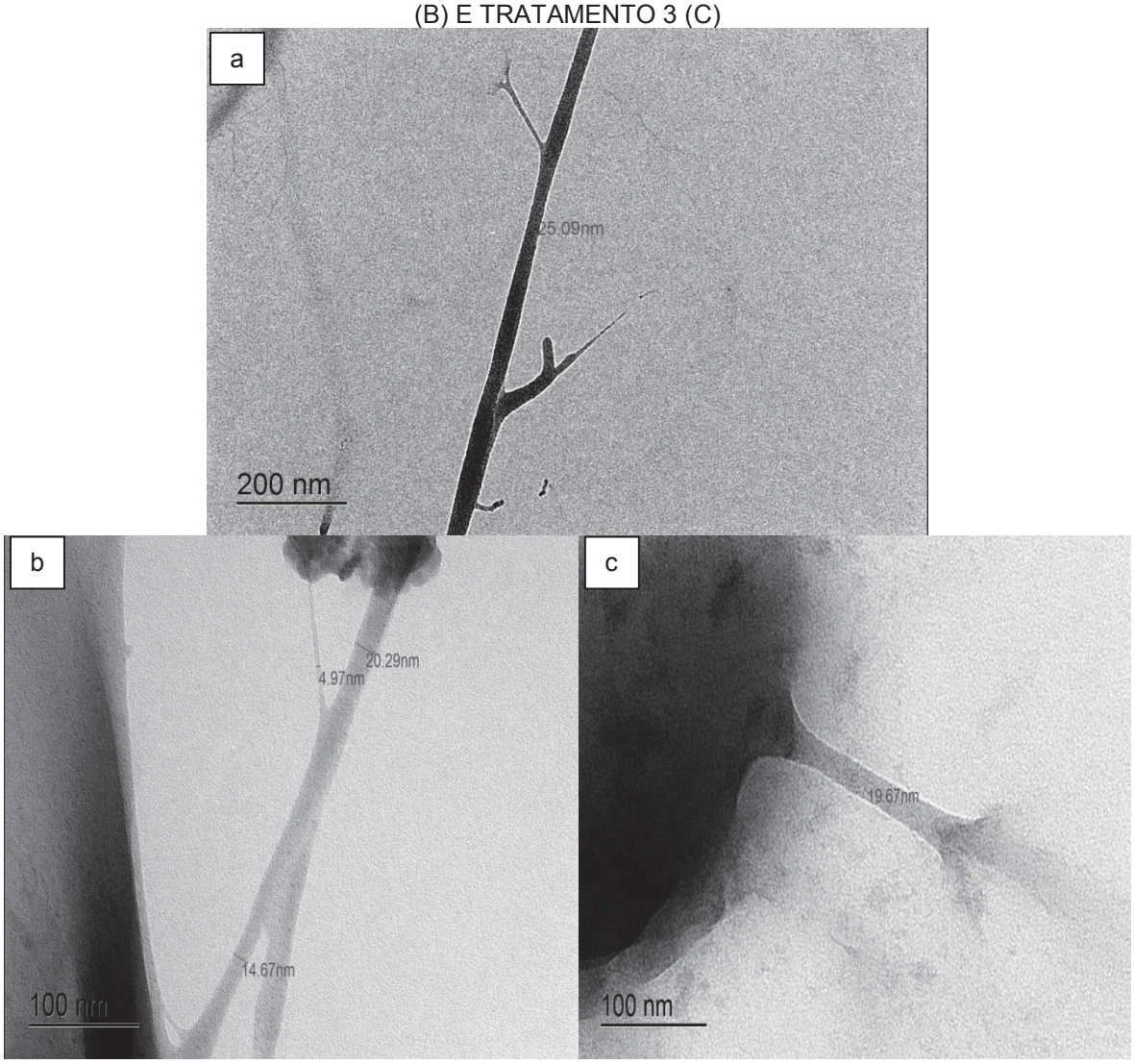
FONTE: O autor (2017).

5.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) na nanocelulose de capim-dos-pampas

A celulose nanofibrilada possui estrutura nanométrica com alta capacidade de formação de uma nano rede de nanofibrilas entrelaçadas e desordenadas, devido à grande quantidade de grupos hidroxílicos disponíveis a formar novas ligações. A técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) permitiu a visualização da estrutura, do diâmetro das nanofibras e sua conformação fibrilar, confirmando a obtenção da suspensão contendo nanocelulose de capim-dos-pampas pelo processo mecânico com o moinho Super Mascolloider Masuko Sangyo (POTULSKI, 2016).

Na FIGURA 29 observa-se as imagens da nanocelulose do capim-dos-pampas em 5 passes com Tratamento 1 - hidróxido de sódio (NaOH) juntamente com clorito de sódio ($NaClO_2$); Tratamento 2 - clorito de sódio ($NaClO_2$) e Tratamento 3 – hidróxido de sódio (NaOH) juntamente com peróxido de hidrogênio (H_2O_2). No geral, não se observa diferenças significativas nas imagens de MET de acordo com os tipos de tratamentos de deslignificação para a obtenção de nanocelulose. Nos três tratamentos observou-se nanocelulose de aproximadamente 20 nm e a presença delas nas suspensões do Tratamento 2 foi superior, do Tratamento 1 foi médio e do Tratamento 3 foi inferior. No tratamento 2 foi possível encontrar estruturas nanométricas de 4,97 nm, conforme mostra a Figura 28b.

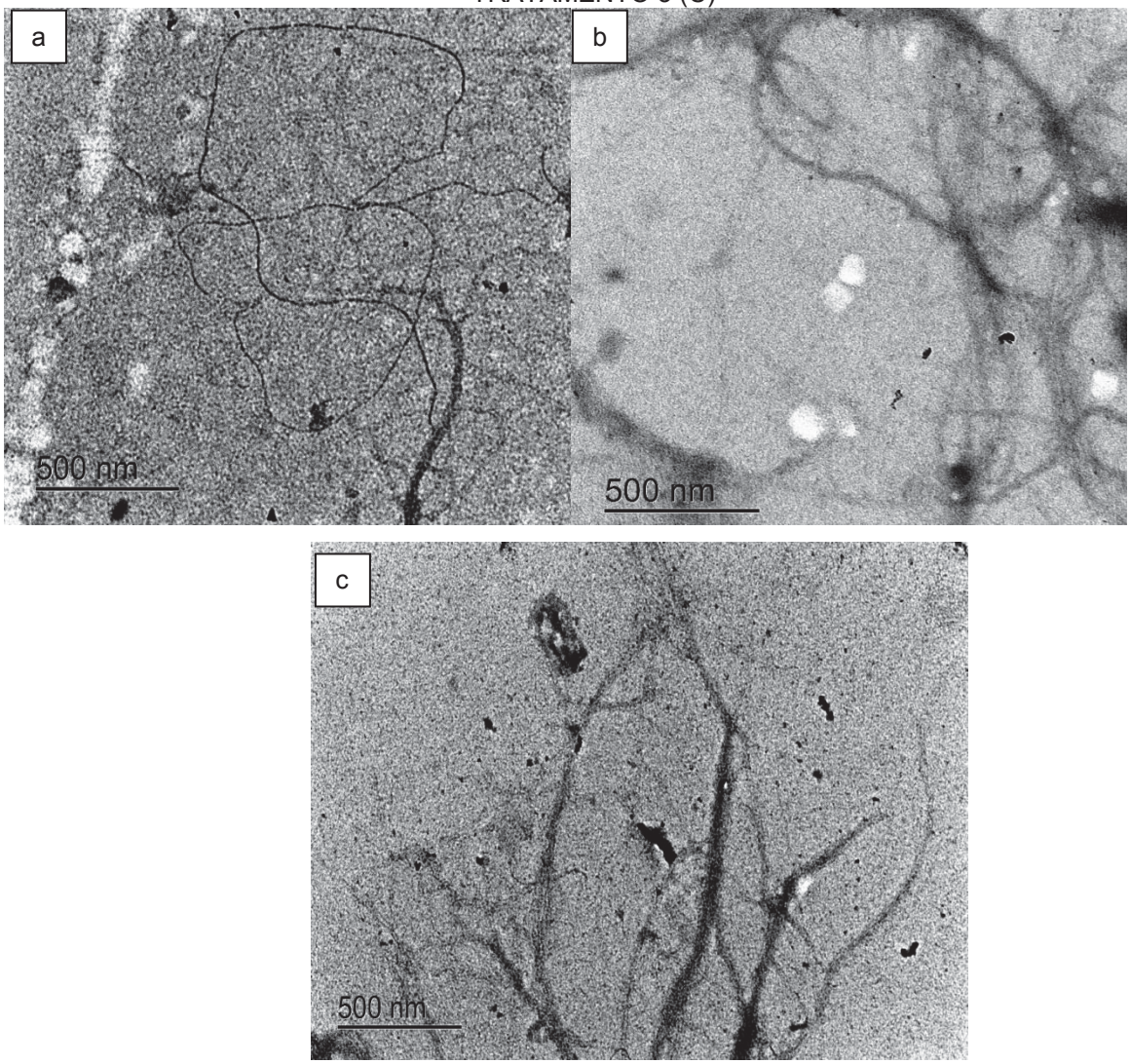
FIGURA 29 - FOTOMICROGRAFIA REALIZADA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DA NANOCELULOSE COM 5 PASSES DO TRATAMENTO 1 (A); TRATAMENTO 2 (B) E TRATAMENTO 3 (C)



FONTE: O autor (2017).

Na FIGURA 30 observa-se as imagens da nanocelulose do capim-dos-pampas em 10 passes com Tratamento 1 - hidróxido de sódio (NaOH) juntamente com clorito de sódio ($NaClO_2$); Tratamento 2 - clorito de sódio ($NaClO_2$) e Tratamento 3 – hidróxido de sódio (NaOH) juntamente com peróxido de hidrogênio (H_2O_2).

FIGURA 30 - FOTOMICROGRAFIA DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DA NANOCELULOSE COM 10 PASSES DO TRATAMENTO 1 (A); TRATAMENTO 2 (B) E TRATAMENTO 3 (C)



FONTE: O autor (2017).

Diante da grande variabilidade dimensional dentro da amostra, foi possível observar que os diferentes processos de deslignificação, não afetaram o processo de desfibrilação mecânica, sendo possível a produção de nanoestruturas independentemente do tratamento utilizado para a retirada de lignina. Porém, a quantidade de nanoestruturas é variável e pode ser visualmente observada, de acordo com o processo de deslignificação das fibras.

Apesar das análises de imagem fornecer informações sobre a largura das fibras, é mais difícil determinar o comprimento devido a emaranhamento e dificuldades na identificação dos dois extremos das nanopartículas (DUFRESNE, 2013).

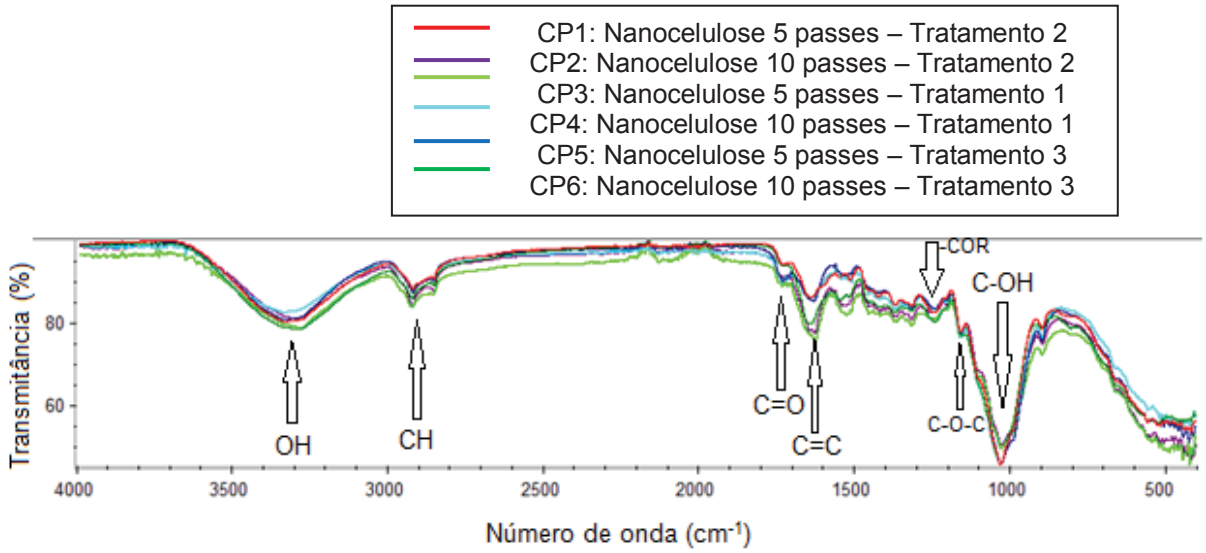
5.3.4 Espectroscopia no infravermelho (FTIR) na nanocelulose de capim-dos-pampas

A análise de espectroscopia no infravermelho permite identificar nas amostras de nanocelulose os grupos presentes da nanofibra de capim-dos-pampas após sofrer a deslignificação e o processo mecânico de obtenção da nanocelulose.

Os diagramas de FTIR mostram que na FIGURA 31, a região entre 3200 e 3700 cm^{-1} foi atribuído à vibração de estiramento do grupo com hidroxila (OH), sendo apresentado o pico crescente em todos os tratamentos utilizados, sendo este estiramento típico da tendência hidrofílica das amostras. A banda perto de 2900 cm^{-1} é atribuída à assimetria de vibração de estiramento do grupo CH, que são típicas de materiais orgânicos. É possível observar no espectro a banda de absorção a 1740 cm^{-1}, o que é atribuído ao alongamento de C=O das ligações éster do grupo carboxila da lignina. Algumas faixas entre 1600 e 1450 cm^{-1} apresentaram alongamento relacionado ao C=C dos anéis aromáticos da lignina, todas as amostras apresentaram bandas em 1517 cm^{-1} (característica vibracional do CH_2), o que corresponde a presença de lignina mesmo após o processo de deslignificação, porém, com menor intensidade. Segundo Ciolacu e co-autores (2010) quanto maior é a intensidade do pico de 1517 cm^{-1} menor é a cristalinidade do material. Além disso, em 898 cm^{-1} está associada à banda da região amorfa. As bandas em 1240 cm^{-1} são atribuídas devido à presença do grupo acetila (-COR) presente em hemicelulose (CLARO et al., 2018). As bandas em 1100 cm^{-1} da vibração de C-O-C e C-OH a 1060 e 1050 cm^{-1} são referentes à cadeia da celulose que surgem de componentes polissacarídeos (TOMCZAK, 2010).

As amostras de nanocelulose do Tratamento 1 com 5 e 10 passes e Tratamento 3 com 10 passes, apresentaram menor intensidade nos picos que correspondem à lignina e hemicelulose, porém, com maior intensidade no pico que corresponde à celulose.

FIGURA 31 - ESPECTROSCOPIA (FTIR) NAS AMOSTRAS DE NANOCELULOSE DE CAPIM-DOS-PAMPAS



FONTE: O autor (2017).

5.3.5 ANÁLISE DE DSC NA NANOCELULOSE DE CAPIM-DOS-PAMPAS

A Análise de DSC foi realizada para verificar o comportamento perante altas temperaturas na nanocelulose obtida, pelos três tratamentos de deslignificação e os dois números de passes (FIGURA 32).

Os resultados de DSC revelam que, para qualquer tratamento e processamento fornecidos às nanoceluloses, os picos endotérmicos localizam-se entre 50°C e 150°C, característicos de celuloses nativas, como já apontado por Ciolacu e co-autores (2010) e estudado por Yang e co-autores (2007).

Nessa mesma faixa ocorre o processo de desidratação das nanoceluloses (processo endotérmico). À exceção da nanocelulose submetida ao tratamento 2, todas as demais amostras tiveram os picos máximos de desidratação similares, dentro de um mesmo tratamento, independentemente do número de passes aplicado.

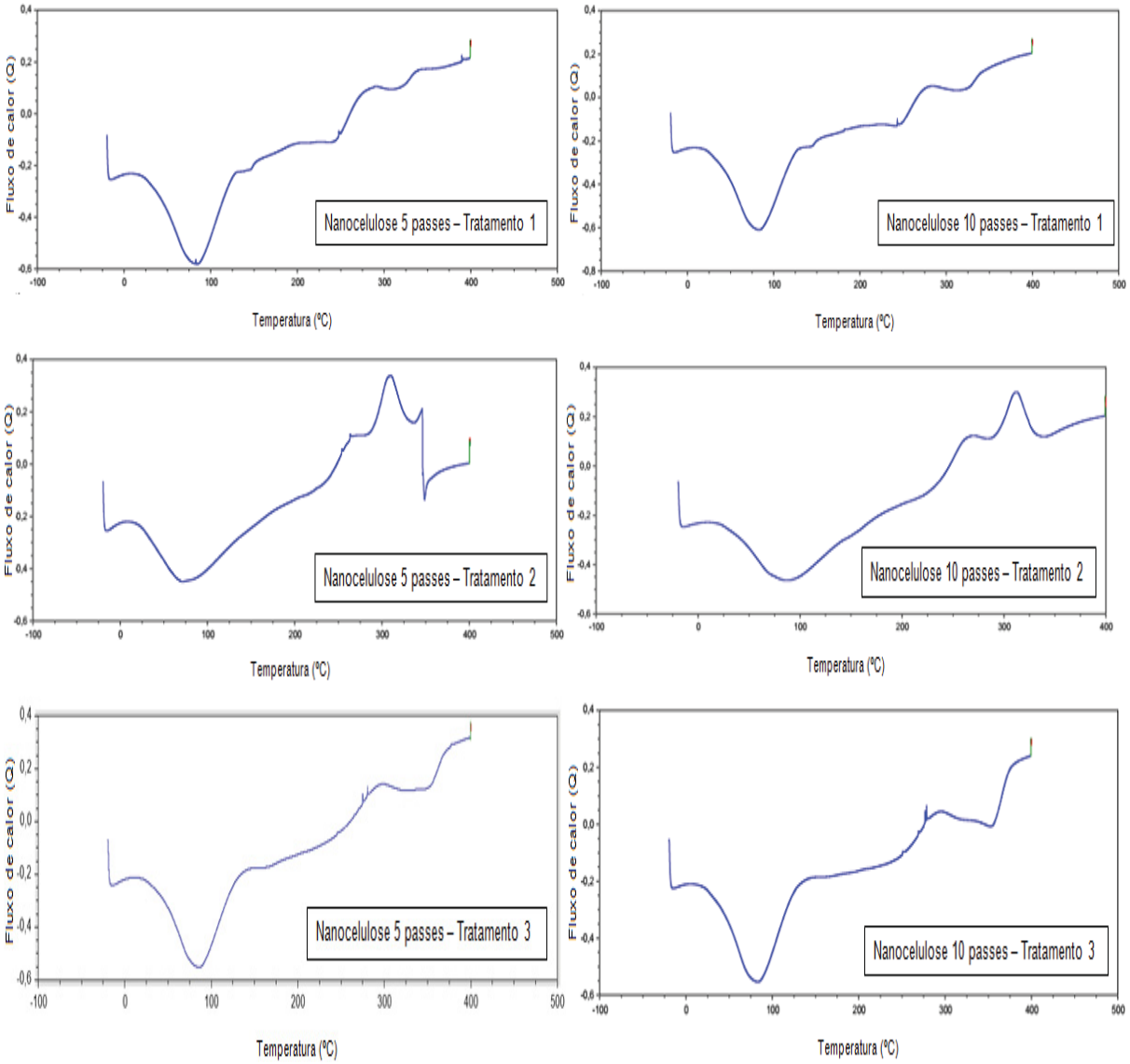
A região entre 250-400°C demarca o processo de rompimento das ligações glicosídicas, com a formação de laevoglicose (CIOLACU et al, 2010; HIRATA et al, 1990). Mais uma vez, verifica-se que o tratamento 2 promoveu uma ligeira alteração no perfil das curvas de DSC.

Acima de 300°C, as curvas de DSC de todas as amostras apresentaram uma mesma tendência de surgimento de picos exotérmicos. Tais picos

provavelmente estão associados à carbonização do material proveniente de lignina remanescente.

Yang et al (2007), ao estudarem a pirólise de componentes celulósicos, atribuíram os picos exotérmicos entre 300 e 350°C à decomposição de lignina e hemicelulose, enquanto que Ball e co-autores (2004) indicaram que o processo de carbonização era extremamente exotérmico.

FIGURA 32 - ANÁLISE DE DSC NA NANOCELULOSE DE CAPIM-DOS-PAMPAS

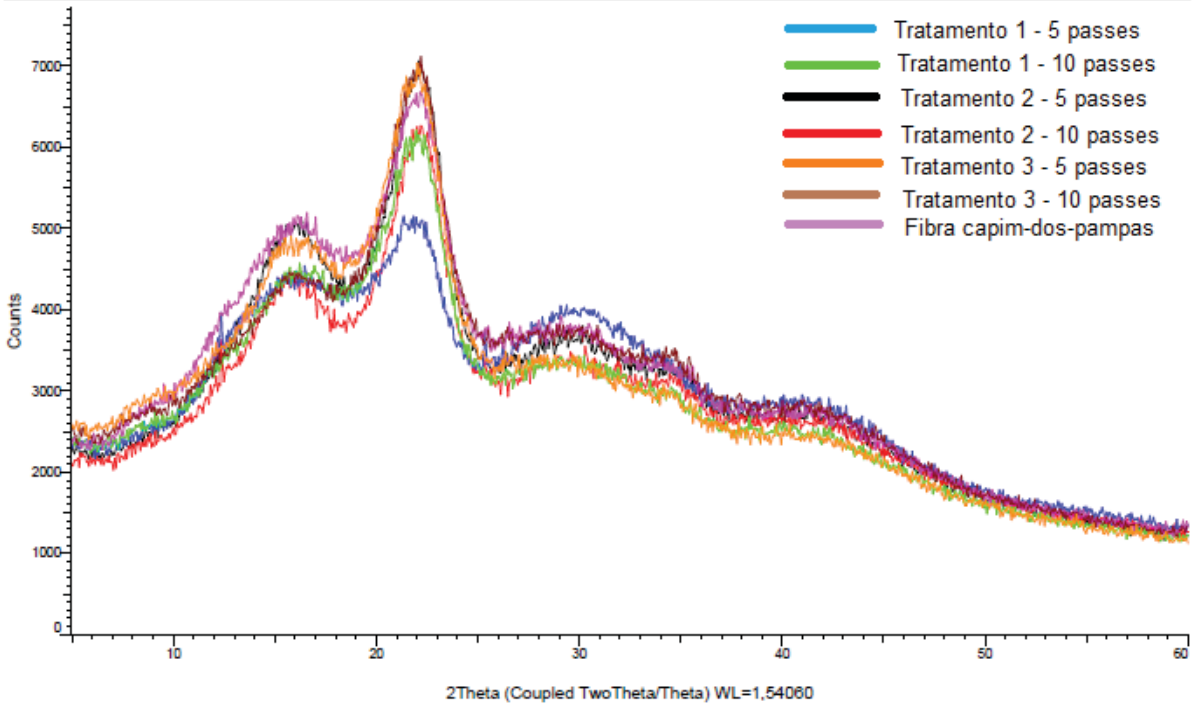


FONTE: O autor (2017).

5.3.6 Difrações de Raios-x na nanocelulose de capim-dos-pampas

O índice de cristalinidade está relacionado ao grande número de ligações moleculares secundárias que existem nas regiões cristalinas e ao nível de compactação nessas regiões. Após a aplicação dos tratamentos desenvolvidos, observou-se na FIGURA 33 que todas as obtenções de nanocelulose exibiram dois picos de reflexão em 16 e 22º que estão relacionados à estrutura cristalina de celulose.

FIGURA 33 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DA FIBRA E NANOCELULOSE DE CAPIM-DOS-PAMPAS



FONTE: O autor (2017).

Através da análise de difração de Raios-x foi possível identificar o índice de cristalinidade referente aos tratamentos químicos realizados nas fibras para posterior obtenção de nanocelulose de capim-dos-pampas (TABELA 6).

TABELA 6 - ÍNDICE DE CRISTALINIDADE DA NANOCELULOSE DE CAPIM-DOS-PAMPAS

Nanocelulose	Índice de cristalinidade (%)
Tratamento 1 com 5 passes	27,4
Tratamento 1 com 10 passes	29,0
Tratamento 2 com 5 passes	30,9
Tratamento 2 com 10 passes	26,8
Tratamento 3 com 5 passes	26,8
Tratamento 3 com 10 passes	23,7

FONTE: O autor (2017).

A nanocelulose que apresentou o maior valor de cristalinidade foi o Tratamento 2 com 5 passes, onde a cristalinidade obteve um aumento de 30,5 (fibra bruta) para 30,9%.

Comparando-se os tipos passes de cada Tratamento, apenas o Tratamento 1 a cristalinidade obteve aumento utilizando-se 10 passes. A cristalinidade diminuiu nos tratamentos que utilizaram o NaOH com maior número de passes. O Tratamento 3 que utilizou o Peróxido de hidrogênio apresentou o menor índice de cristalinidade em 5 e 10 passes.

5.4 COMPÓSITOS DE PVA EMULSÃO COM NANOCELULOSE DE CAPIM DOS PAMPAS

Foram obtidos filmes dos compósitos do melhor tratamento de deslignificação segundo número Kappa, através do método utilizando hidróxido de sódio e clorito de sódio e através da diferenciação de 5 e 10 passes (TABELA 7).

TABELA 7 - FILMES DE NANOCELULOSE DE CAPIM-DOS-PAMPAS E PVAC EMULSÃO

Teor de nanocelulose	Número de passes	Espessura do filme (µm)
1%	5	917,7 ± 9
1%	10	743,3 ± 48,6
1,25%	5	842 ± 29,9
1,25%	10	667,3 ± 69,8
1,5%	5	634,7 ± 19,4
1,5%	10	630,1 ± 11

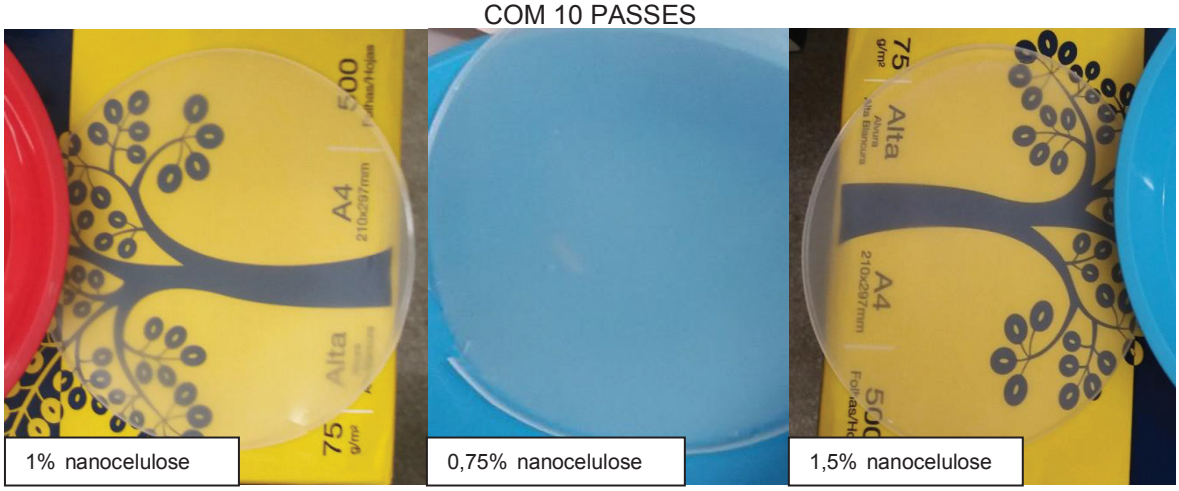
Os resultados estão apresentados como a média das triplicatas ± desvio padrão.
FONTE: O autor (2017).

Os compósitos obtidos (FIGURA 34) apresentaram transparência e flexibilidade, a homogeneização do material foi eficiente pelo método de *casting* utilizando o agitador mecânico. A suspensão de nanocelulose teve uma boa dispersão juntamente com o PVAc formador do filme, permitindo a obtenção de filmes com adequada transparência.

A utilização de nanocelulose do Tratamento 2 com 5 passes em todas as amostras a espessura foi maior. Observou-se que maior a porcentagem utilizada de nanocelulose nos filmes, menor é a espessura obtida. Os filmes que apresentaram o menor valor de desvio padrão foram os de maior espessura (917,7 ± 9 µm) e os de menor espessura (630,1 ± 11 µm).

Amostras de compósitos foram tensionadas até a ruptura em uma máquina de tração Universal Instron modelo 5567, à velocidade de 2 mm/min para a obtenção das superfícies de fratura e análise em MEV. Não foram obtidos os resultados de propriedades de tração dos compósitos devido ao pequeno número de corpos de prova obtidos.

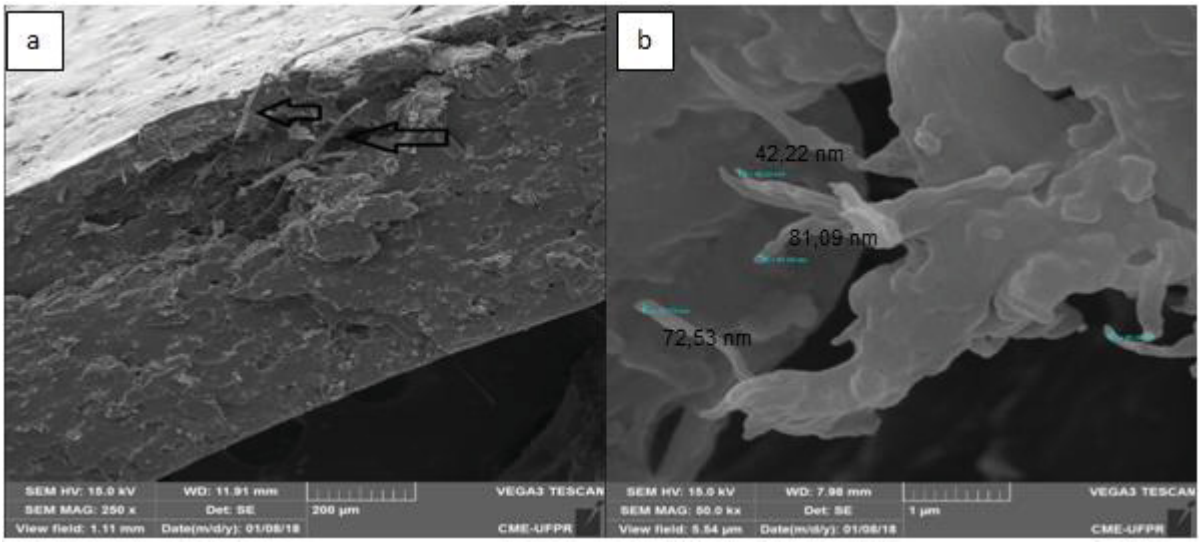
FIGURA 34 - COMPÓSITOS DE PVA EMULSÃO E NANOCELULOSE DE CAPIM-DOS-PAMPAS COM 10 PASSES



FONTE: O autor (2017).

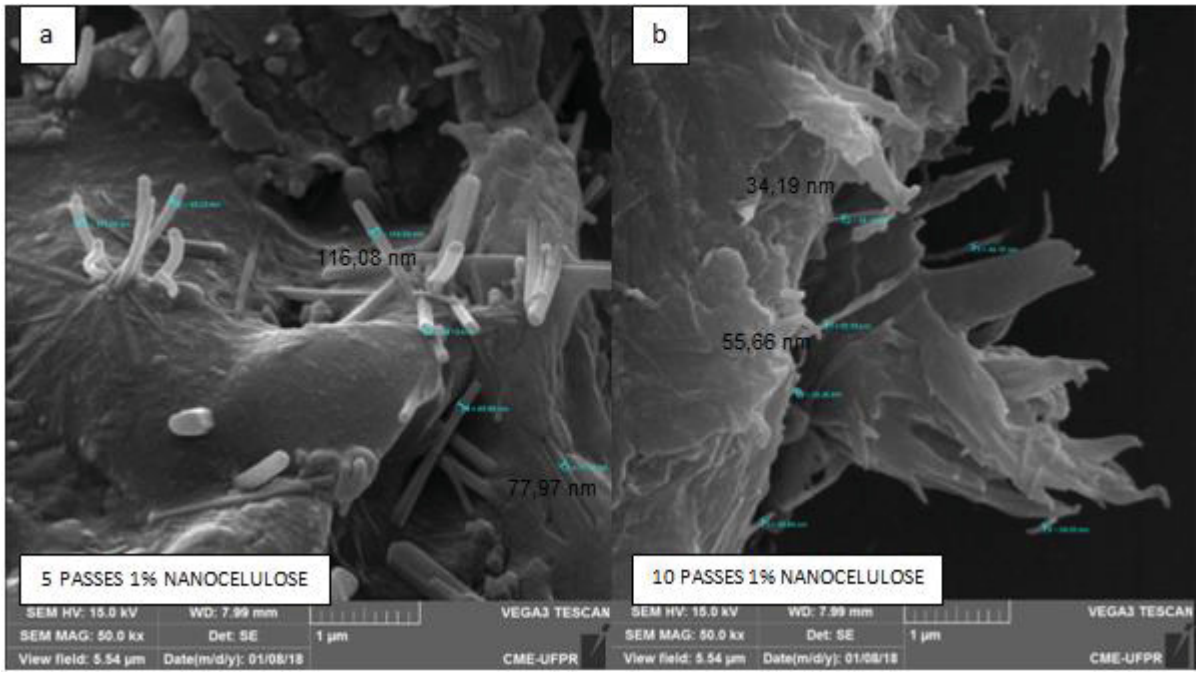
Na FIGURA 35 (a), é possível visualizar nanocelulose de capim-dos-pampas interligadas ao PVA emulsão em 250 vezes em 200 µm do tratamento de deslignificação das fibras utilizando hidróxido de sódio e clorito de sódio com 5 passes. Podem ser visualizadas na FIGURA 35 (b) a nanocelulose em 50 vezes em 1 µm do tamanho de 42,22 nm, 72,53 nm e 81,09 nm, todas ligadas à matriz do filme formado.

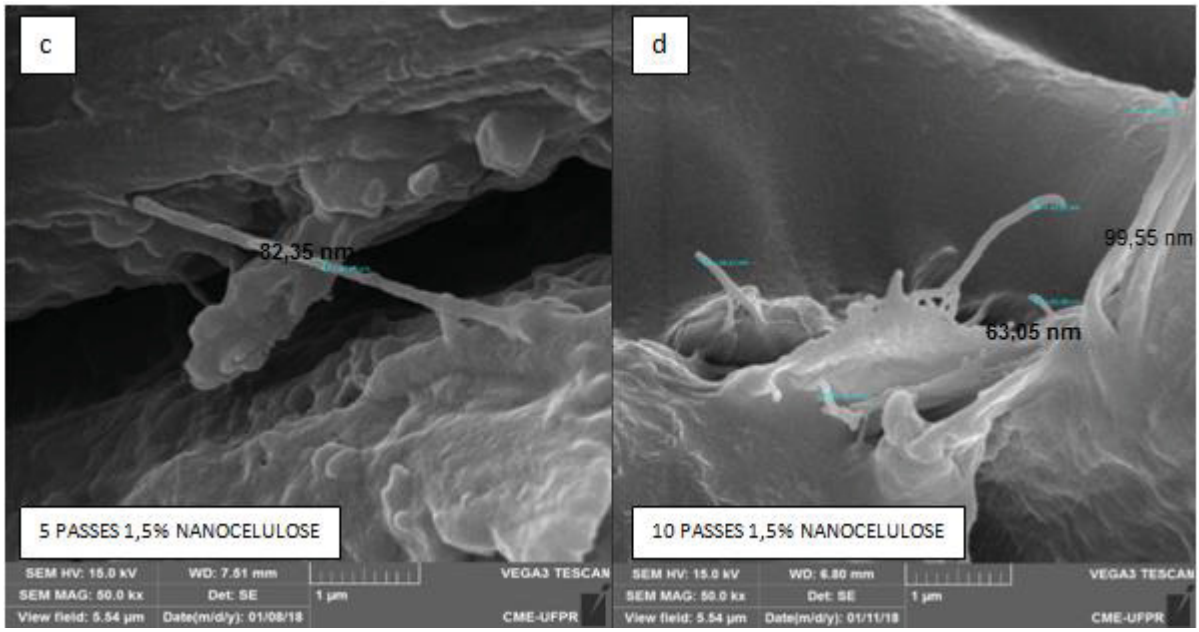
FIGURA 35 - FOTOMICROGRAFIA DE MEV DO COMPÓSITO DE PVA EMULSÃO COM NANOCELULOSE DE CAPIM-DOS-PAMPAS



FONTE: O autor (2018).

FIGURA 36 - FOTOMICROGRAFIA DE COMPÓSITOS DE PVA EMULSÃO E NANOCELULOSE DE CAPIM-DOS-PAMPAS OBTIDAS POR MEV COM AUMENTO DE 50 VEZES





FONTE: O autor (2018).
LEGENDA: a – Compósito de PVAc com nanocelulose a 1% com 5 passes; b - Compósito de PVAc com nanocelulose a 1% com 10 passes; c - Compósito de PVAc com nanocelulose a 1,5% com 5 passes; d - Compósito de PVAc com nanocelulose a 1,5% com 10 passes.

Na FIGURA 36 (a), foi possível visualizar nanocelulose em 50 vezes em 1 µm do tamanho de 77,97 nm até 116,08 nm. Na FIGURA 36 (b), nanocelulose do tamanho de 34,19 nm até 55,66 nm. Na FIGURA 36 (c), nanocelulose do tamanho de 82,35 nm. Na FIGURA 36 (d), nanocelulose do tamanho de 63,05 nm até 99,25 nm. Apresenta-se nas micrografias a presença de fibras rompidas devido ao ensaio de tração nos filmes.

Na FIGURA 36 (a) e (b) a nanocelulose parece bem aderida à matriz de PVAc, não se observando sua retirada da matriz após a tração, o que deixaria evidências como buracos na matriz.

6 CONCLUSÕES

Apesar do capim-dos-pampas possui um baixo teor de lignina, é necessário o processo de deslignificação para facilitar a desfibrilação mecânica na obtenção de nanocelulose.

Através do número *Kappa* foi possível identificar o melhor processo de deslignificação que foi através do Tratamento 2, utilizando hidróxido de sódio e clorito de sódio.

O FTIR nas análises realizadas nas amostras de nanocelulose, mostrou-se eficaz para a identificação de regiões amorfas e cristalinas (bandas em 1517 e 898 cm^{-1} da lignina), complementando os resultados das análises de DRX.

Segundo a análise de MET, o Tratamento 1 resultou em menores escalas nanométricas, abaixo de 5 nm, mostrando um potencial de reforço para compósitos maior do que os demais tratamentos.

A fibra bruta que apresentou estabilidade térmica até 240 ^oC na análise de TGA, indicando quais matrizes poliméricas possuem potencial para serem utilizadas por extrusão.

O DSC mostrou que a decomposição da nanocelulose ocorre a partir de 300 ^oC, sugerindo que o material se tornou mais resistente termicamente do que a fibra bruta.

A cristalinidade da nanocelulose em relação à fibra apresentou-se maior apenas no Tratamento 2 utilizando 5 passes.

Através das análises de Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão, foi possível encontrar escalas nanométricas nos três Tratamentos realizados e nos 5 e 10 passes utilizados.

A homogeneização dos filmes obtidos para a obtenção de compósitos de PVAc e nanocelulose de capim-dos-pampas foram eficientes utilizando-se o método de *Casting*. A presença de nanocelulose na matriz pode ser verificada pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura. Como a espessura dos filmes foi influenciado pelo tipo de tratamento e número de passes, o estudo reológico que está sendo realizado, provavelmente apontará características especiais em função da seleção de determinados tratamentos.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Fazer os ensaios de tração dos nanocompósitos para avaliar o potencial de reforço das amostras de nanocelulose produzidas.
- Realizar a análise de TGA nas amostras de nanocelulose.
- Fazer um estudo da reologia das emulsões à base de PVAc para avaliação do comportamento da presença das amostras de nanocelulose em diferentes teores e potencial de reforço em adesivos à base de PVAc.
- Avaliar em testes de citotoxicidade a possibilidade do uso das amostras de nanocelulose e compósitos à base de PVAc em embalagens plásticas para diferentes finalidades.

REFERÊNCIAS

ABRAHAM, E.; DEEPA B.; POTHENB, L. A.; CINTIL, J.; THOMAS, S.; JOHN, M. J.; ANANDJIWALA, R.; NARINE, S. S. Environmental friendly method for the extraction of coir fibre and isolation of nanofibre. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 1477-1483, 2013.

ANNUNCIADO, T. R. Estudo da Chorisia speciosa e outras fibras vegetais como sorventes para o setor de petróleo. 106f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

BALL, R.; MCINTOSH, A. C.; BRINDLEY, J. **Feedback processes in cellulose thermal decomposition. Implications for fire-retarding strategies and treatments.** July, 2002.

BELTRAMI, L. V. R.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. Efeito do Tratamento Alcalino de Fibras de Curauá sobre as Propriedades de Compósitos de Matriz Biodegradável. **Polímeros,** vol. 24, n. 3, p. 388-394, 2014.

BENINI, K. C. C. C. Compósitos de nanocelulose/PHBV: manta microfibrílica por eletrofiação. 168f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica na área de Materiais). Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

BROWNING, B. L. **The Chemistry of Wood**. New York: Interscience, 689 p, 2003.

CABI. Disponível em: <http://www.cabi.org/isc/datasheet/11872>. Acesso em: 07 set. 2017.

CARVALHO, W.; CANILHA, L.; FERRAZ, A.; MILAGRES, A. M. F. Uma visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira. **Química Nova,** v. 32, p. 2191-2195, 2009.

CHAABOUNI, O.; BOUFI, S. Cellulose nanofibrils/polyvinyl acetate nanocomposite adhesives with improved mechanical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 156, p. 64-70, 2017.

CHAKER, A.; ALILA, S.; MUTJÉ, P.; VILAR, M. R.; BOUFI, S. Key role of the hemicellulose content and the cell morphology on the nanofibrillation effectiveness of cellulose pulps. **Cellulose**, v. 20, n. 6, p. 2863–2875, 2013.

CHANDRA, J; GEORGE, N.; NARAYANANKUTTY, S. K. Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from arecanut husk fibre. **Carbohydrate Polymers,** v. 142, p. 158-166, 2016.

CHANDRAHASA, R; RAJAMANE, N., P.; JAYALAKSHMI. Development of cellulose nanofibres from coconut husk. **International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering,** v. 4, p. 88-93, 2014.

CHEN, W.; ABE, K.; UETANI, K.; YU, H; LIU, Y.; YANO, H. Individual cotton cellulose nanofibres: pretreatment and fibrillation technique. **Cellulose,** v. 21, p. 1517-1528, 2014.

CIOLACU D.; CIOLACU, F.; POPA, V. I. Amorphous cellulose – structure and characterization. **Cellulose Chemistry and Technology,** v. 45, p. 13-21, 2011.

CLARO, P. I. C.; CORRÊA A. C.; CAMPOS A.; RODRIGUES, V. B.; LUCHESI, B. R.; SILVA, L. E.; MATTOSO, L. H. C.; MARCONCINI, J. M. Curaua and eucalyptus nanofibers films by continuous casting: Mechanical and thermal properties. **Cabohydrate Polymers**, v. 181, p. 1093-1101, 2018.

CORADIN, L.; SIMINSKI, A.; REIS, A. Espécies Nativas da Flora Brasileira de Valor Econômico Atual ou Potencial: Plantas para o Futuro. **Ministério do Meio Ambiente,** Brasília, 2011.

DAI, D.; FAN, W.; COLLINS, P. Fabrication of nanocelluloses from hemp fibers and their application for the reinforcement of hemp fibers. **Industrial Crops and Products,** v. 44, p. 192-199, 2013.

DE ROSA, I. M.; KENNY, J. M.; MANIRUZZAMAN, 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.** Doi: 10.1016/j.compscitech.2010.11.023, 2010.

DUFRESNE, A. Nanucellulose: a new ageless bionanomaterial. **Materials Today,** v. 16, p. 220-227, 2013.

DUFRESNE, A. Cellulose nanomaterial reinforced polymer nanocomposites. **Current Opinion in Colloid & Interface Science,** v. 29, p. 1-8, 2017.

HIRATA, T.; NISHIMOTO, T. DSC, DTA, and TG of cellulose untreated and treated with flame-retardants. **Thermochimica Acta**, v. 193, p. 99-106, 1991.

HOENG, F.; DENNEULIN, A.; BRAS, J. Use of nanocellulose in printed electronics: a review. **Nanoscale**, v. 8, p. 13131-13154, 2016.

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

KALIA, S.; BOUFI, S.; CELLI, A.; KANGO, S. Nanofibrillated cellulose: serface modification and potential applications. **Colloid Polym Sci,** v. 292, p. 5-31, 2014.

KALLEL, F.; BETTAIEB, F.; KHIARI, R.; GARCÍA, A.; BRAS, J.; CHAABOUNI, S E. Isolation ande structural characterization of cellulose nanocrystals extracted from garlic straw residues. **Industrial Crops and Products**, v. 87, p. 287-296, 2016.

KLEMM, D.; KRAMER, F.; MORITZ, S.; LINSDTROM, T; ANKERFORS, M; GRAY D.; DORRIS, A. Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. **Angew. Chem. Int.,** v. 50, p. 5438-5466, 2011.

KLOCK, U.; MUNIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. **Química da Madeira**. 3ª ed., Universidade Federal do Paraná, Dep. Eng. E Tec. Florestal, Curitiba, 2005.

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

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. **Fibers and Polymers,** v. 10, n. 1, p. 77-82, 2009.

LENGOWISKI, E. C. Formação e caracterização de filmes com nanocelulose. 232 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

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

MAHECHA, M. M. A.; PELISSARI, F. M.; BLÁCIDO, D. R. T.; MENEGALLI, F. C. Achira as a source of biodegradable materials: Isolation andcharacterization of nanofibers. **Carbohydrate Polymers,** v. 123, p. 406-415, 2015.

MARTIN, A. R.; MARTINS, M. A.; MATTOSO, L. H. C.; SILVA, O. R. R. F. Caracterização química e estrutural de fibra de sisal da variedade Agave sisalana. **Polímeros: Ciência e tecnologia,** v. 19, n. 1, p. 40-46, 2009.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. F.; MARCONCINI, J. M. Procedimentos para análise lignocelulósica – Embrapa. Campina Grande, 2010.

MOREIRA, F. K. V. Desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos biodegradáveis a partir de pectina, amido e nanofibras de celulose. 213 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

NASCIMENTO, D. M.; ALMEIDA, J. S.; DIAS, A. F.; FIGUEIRÊDO, M. C. B.; MORAIS, J. P. S.; FEITOSA, J. P. A.; ROSA, M. F. A novel green approach for the preparation of cellulose nanowhiskers from white coir. **Carbohydrate Polymers,** v. 110, p. 156-463, 2014.

NECHYPORCHUK, O.; BELGACEM, M. N.; BRAS, J. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. **Industrial Crops and Products,** v. 93, p. 2-25, 2016.

NETO, C. B. Desenvolvimento de compósitos de resina epóxi e fibras de taquara-lixa (Merostachys skvortzovii sendulsky), para aplicações estruturais. 217f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Setor de Tecnologia. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

OGATHA, B. H. Caracterização das frações celulose, hemicelulose e lignina de diferentes genótipos de cana-de-açúcar e potencial de uso em biorrefinarias. 109 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2013.

OKSMAN, K.; AITOMAKI, Y.; MATHEW, A. P.; SIQUEIRA, G.; ZHOU, Q.; BUTYLINA S.; TANPICHAI, S.; ZHOU, X; HOOSHMAND, S. Revies of the recent developments in cellulose nanocomposite processing. **Composites: Part A,** v. 83, p. 2-18, 2016.

PANAITESCU, D. M.; FRONE, A. N.; GHIUREA, M.; CHIULAN, I. Influence of storage conditions on starch/PVA films containing cellulose nanofibers. **Industrial Crops and Products,** v. 70, p. 170-177, 2015.

POTULSKI, D. C. Influência da nanocelulose nas propriedades físicas e mecânicas de papel primário e reciclado de pinus e eucalyptus. 100 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

QING, Y.; SABO, R.; ZHU, J. Y.; AGARWAL, U.; CAI, Z.; WU, Y. A comparative study of cellulose nanofibrils desintegrated viamultiple processing approaches. **Carbohydrate Polymers,** v. 97, p. 226-234, 2013.

RODRIGUES, J.; SOUZA, J. A.; FUJIYAMA, R. Compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais da Amazônia fabricados por infusão. **Revista Matéria**, v. 11664, p. 946-960, 2015.

RODRIGUES, L. N. Espectroscopia por FTIR de variedades híbridas de bagaço de cana-de-açúcar pré-tratados para produção de etanol celulósico. 144 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Pós-Graduação em Ciências Exatas. Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2012.

RU, J.; QIAN, X. Hydrogen peroxide bleaching of cotton fibers with cationic liposomes as novel stabilizer. Fibers and Polymers, v. 16, n. 11, p. 2409–2415, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s12221-015-5118-z>.

SATYANARAYANA, K. G.; SYDENSTRICKER, T. H.; SANTOS, L. P.; SANTOS, J.; MAZZARO, I.; MIKOWSKI, A. Characterization of blue agave bagasse fibers os Mexico. **Composites: Part A**, v. 45, p. 153-161, 2013.

SKOOG, A. D.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, R. S. **Fundamentos de Química Analítica**. São Paulo: Thomson Learning, 2006.

SONG, M.; YU, H.; GU, J.; YE, S.; ZHOU, Y. Chemical cross-linked polyvinyl alcohol/cellulose nanocrystal composite films with high structural stability by spraying Fenton reagent as initiator. **Biological Macromolecules**, DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.02.117, 2018.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY – TAPPI. T264, **Preparation of wood for chemical analysis**, In: *Tappi Test Methods*. TAPPI Press, Norcross, GA, 2007.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY – TAPPI. T211 om-93, **Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525 degrees Celsius**, In: *Tappi Test Methods*. TAPPI Press, Norcross, GA, 1993.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY – TAPPI. T4-os-54, **One percent caustic soda solubility of wood**, In: *Tappi Test Methods*. TAPPI Press, Norcross, GA, 2002.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY – TAPPI. T212, **One percent sodium hydroxide solubility of wood and pulp** , In: *Tappi Test Methods*. TAPPI Press, Norcross, GA, 2002.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY – TAPPI. T222 om-88, **Acid-insoluble lignin in wood and pulp (Reaffirmation of T222 om-02)**, In: *Tappi Test Methods*. TAPPI Press, Norcross, GA, 2006.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY – TAPPI. T236-om-99, **Kappa number of pulp**, In: *Tappi Test Methods*. TAPPI Press, Norcross, GA, 1999.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY – TAPPI. T402-om-94, **Standard conditioning and testing atmospheres for paper, board, pulp handsheets, and related products**, In: *Tappi Test Methods*. TAPPI Press, Norcross, GA, 1994.

TOMCZAK, F. Estudos sobre a estrutura e propriedades de fibras de coco e curauá do Brasil. 150 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Setor de Tecnologia. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

TROMBETTA, E. Utilização de fibra natural de pinus (serragem) como reforço em componentes automotivos compostos de polipropileno. 104f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

XU, C.; ZHU, S.; XING, C.; LI, D.; ZHU, N.; ZHOU, H. Isolation and properties of cellulose nanofibrils from coconut palm petioles by different mechanical process. **Ploss one**, DOI: 10.1371/journal.pone.0122123, 2015.

XU, C.; SHI, L.; GUO, L.; WANG, X.; WANG, X.; LIAN, H. Fabrication and characteristics of graphene oxide/nanocellulose fiber/poly(vinyl alcohol) film. **Journal of Applied polymer science**, v.45345, p.1-6, 2017.

WISE, L. E.; MURPHY, M.; D'ADDIECO, A.A. Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and on studies on the hemicelluloses. **Paper Trade Journal**, v.122, p.35-43, 1946.