## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

## MARINA BORSUK FOGAÇA

NANOCOMPÓSITOS DE POLI(ACETATO DE VINILA) OBTIDOS *IN SITU* ATRAVÉS DA POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO NA PRESENÇA DE NANOCELULOSE DE *PHORMIUM TENAX* 

CURITIBA

2024

## MARINA BORSUK FOGAÇA

# NANOCOMPÓSITOS DE POLI(ACETATO DE VINILA) OBTIDOS *IN SITU* ATRAVÉS DA POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO NA PRESENÇA DE NANOCELULOSE DE *PHORMIUM TENAX*

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Área de Concentração em Engenharia de Materiais e Fabricação, Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Thais H. D. S. Flores-Sahagun

Coorientadora: Dr<sup>a</sup>. Talita Szlapak Franco

CURITIBA 2024

#### DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP) UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Fogaça, Marina Borsuk

Nanocompósitos de poli(acetato de vinila) obtidos in situ através da polimerização em emulsão na presença de nanocelulose de Phormium Tenax / Marina Borsuk Fogaça. – Curitiba, 2024. 1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

Orientador: Thais H. D. S. Flores Sahagun Coorientador: Talita Szlapak Franco

1. Acetato de vinila. 2. Nanocompósitos(Materiais). 3. Polimerização em emulsão. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. III. Sahagun, Thais H. D. S. Flores. IV. Franco, Talita Szlapak. V. Título.

Bibliotecário: Leticia Priscila Azevedo de Sousa CRB-9/2029



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO SETOR DE TECNOLOGIA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA MECÂNICA - 40001016040P5

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA MECÂNICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de MARINA BORSUK FOGAÇA intitulada: NANOCOMPÓSITOS DE POLI (ACETATO DE VINILA) OBTIDOS *IN SITU* ATRAVÉS DA POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO NA PRESENÇA DE NANOCELULOSE DE PHORMIUM TENAX, sob orientação da Profa. Dra. THAIS HELENA SYDENSTRICKER FLORES-SAHAGUN, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

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

CURITIBA, 22 de Novembro de 2024.

Assinatura Eletrônica 23/11/2024 09:14:28.0 THAIS HELENA SYDENSTRICKER FLORES-SAHAGUN Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica 25/11/2024 19:10:21.0 MARCOS ANTÔNIO DA SILVA COSTA Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO)

Assinatura Eletrônica 06/01/2025 11:59:17.0 JEAN CARLOS HOEPFNER Avaliador Externo (NORIO NANOTECNOLOGIA) Assinatura Eletrônica 02/01/2025 20:31:53.0 NEY PEREIRA MATTOSO FILHO Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica 02/12/2024 16:55:11.0 ALCIDES LOPES LEÃO Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA)

Centro Politécnico - CURITIBA - Paraná - Brasil CEP 81531980 - Tel: 41 3361-3701 - E-mail: pgmec@ufpr.br Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal <u>Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015</u>. Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 413916 **Para autenticar este documento/assinatura, acesse https://siga.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp** 

Para autenticar este documento/assinatura, acesse https://siga.utpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.js e insira o codigo 413916

Dedico este trabalho aos meus filhos, Hadassa e Manassés.

#### AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Thais Helena Sydenstricker Flores-Sahagun e à minha coorientadora, Dr<sup>a</sup>. Talita Szlapak Franco, pela sua generosidade e por todos os ensinamentos, que permitiram não apenas o meu crescimento profissional, mas também pessoal. Realmente, hoje percebo que uma pesquisa de doutorado nos conduz a uma expansão de nossos limites, e sou muito grata por essa oportunidade.

Ao Sr. João Carlos Machado, que gentilmente forneceu as folhas de *Phormium tenax* de sua propriedade, e ao meu amigo Gercilio Oliveira pelo transporte das mesmas.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de doutorado, à Universidade Federal do Paraná, Universidade Estadual de Ponta Grossa, à Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Ponta Grossa, à Faculdade Municipal Professor Franco Montoro (Prof. MSc. Clauber Rossini, Prof<sup>a</sup>. MSc. Caroline Costa Nogueira, Prof. Dr. Paulo Pereira e Prof. Dr. Mario Vedovello Filho) e à Universidade Federal do Espírito Santo – Campus Jerônimo Monteiro, pelos recursos disponibilizados para a execução deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Alan Sulato de Andrade, pela disponibilidade do Laboratório de Química da Madeira e pelo conhecimento compartilhado.

À empresa Borregaard pela amostra de celulose microfibrilada Exilva.

Aos amigos que conheci por meio do grupo de pesquisa, Fabio Furtado e Heloise Sasso Teixeira, pela parceria em artigos e pelo apoio logístico, pois moro longe.

Ao Sr. Maurício Mamede, técnico do Laboratório de Química da FMPFM, por toda ajuda na montagem da bancada e pelas palavras de incentivo.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cristiane Fonseca Freitas pelo conhecimento compartilhado durante a etapa de adaptação da metodologia aplicada para a polimerização.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Rozane Turchiello e ao Prof. Dr. Sergio Gómez pela realização de medições de DRX, FTIR e TGA, as quais foram fundamentais para este trabalho.

À Dr<sup>a</sup>. Thayanne Neto e ao Felipe Araújo pela importante contribuição, com a realização dos ensaios de tração e MEV na UFES.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR, especialmente ao Deonir, à Rosângela e ao Gabriel por sua colaboração.

A todas as pessoas que de alguma maneira me apoiaram ao longo desta trajetória.

Aos meus filhos, Hadassa e Manassés, por serem a minha inspiração.

#### **RESUMO**

O poli (acetato de vinila) - PVAc é um polímero de baixo custo e excelentes propriedades adesivas e a celulose nanofibrilada (CNF) de Phormium tenax, é um material promissor devido às excelentes propriedades mecânicas e características desta planta, pouco explorada. A preparação de nanocompósitos in situ com matrizes poliméricas é uma técnica pouco usada e permite a obtenção de nanocompósitos em apenas uma etapa, com maior interação do nanomaterial com a matriz. Estudou-se a cinética de secagem das folhas de Phormium tenax, tanto em convecção forçada quanto em convecção natural. As fibras de Phormium tenax foram tratadas sob pressão de 2,8 kgf/cm<sup>2</sup>, agitação de 2,5 rpm e temperatura de 140°C com água (tratamento 1), água e etanol (tratamento 2), água e NaOH (tratamento 3), água ou etanol e NaOH (tratamento 4). Assim, verificou-se a extração de distintos componentes da fibra lignocelulósica sob diferentes condições, obtendo-se as polpas tratadas P1, P2, P3 e P4, respectivamente, buscando-se tratamentos mais amigáveis em relação ao meio ambiente. Realizou-se a caracterização química parcial (determinação dos teores de lignina e de extrativos totais) das polpas P1, P2, P3 e P4, bem como a sua análise por meio de Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e mapeamento químico por meio de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS). As polpas tratadas foram submetidas a um tratamento mecânico em moinho coloidal, dando origem aos materiais T1, T2, T3 e T4, que foram avaliados por meio de FTIR, Difração de Raios-X (DRX), MEV e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Foram usadas as nanofibras de celulose (CNF) T3 e T4 na preparação de nanocompósitos. Produziram-se nanocompósitos com matriz de PVAc a partir da polimerização de acetato de vinila em emulsão, na presença de suspensão de CNF de Phormium tenax em concentrações iguais a 1%, 2%, 3%, 4% e 5%, e microcompósitos na presença de celulose comercial Exilva nestas mesmas concentrações. Os nanocompósitos foram avaliados por meio de ensaios de tração, DRX, FTIR e MEV das superfícies de fratura dos corpos de prova após os ensaios de tração. Na caracterização química, o teor de lignina foi de  $16,2 \pm 1,0\%$  na amostra P1,  $17,2 \pm 1,0\%$  na P2,  $9.5 \pm 0.6\%$  na P3 e  $6.1 \pm 0.2\%$  na P4, enquanto a serragem apresentou  $11.9 \pm 0.9\%$  de lignina. Quanto aos extrativos totais, os valores foram de  $3,1 \pm 0,1\%$  para P1,  $2,4 \pm 0,5\%$ para P2,  $1.9 \pm 0.1\%$  para P3 e  $0.9 \pm 0.4\%$  para P4, sendo que a serragem apresentou um teor significativamente maior, de  $26.7 \pm 0.7\%$ . Por meio de FTIR foi possível perceber a influência dos tratamentos químicos, principalmente aqueles na presença de NaOH, aplicados nas fibras de Phormium tenax, para remoção de hemicelulose, lignina e demais componentes não celulósicos. As micrografias das polpas tratadas mostraram em P1 a manutenção da estrutura original das fibras; em P2 notou-se uma disposição entrelaçada das fibras, com algumas já mostrando sinais de desestruturação, possivelmente devido ao tratamento combinado de água e etanol. Todas as polpas tratadas mantiveram o agradável odor da *Phormium tenax*. As amostras P3 e P4 produziram CNF na forma de gel (T3 e T4) após a desfibrilação mecânica no moinho de pedras, enquanto as amostras P1 e P2 nas mesmas condições resultaram em suspensões aquosas (T1 e T2). Os resultados de DRX de T1, T2, T3 e T4 mostraram picos característicos da celulose I, embora sutilmente, nos

difratogramas de T2, T3 e T4. Os índices de cristalinidade dos filmes das polpas de Phormium tenax tratadas após a desfibrilação mecânica variaram conforme o tratamento aplicado, com valores de 63,1% para T1, 61,4% para T2, 69,2% para T3 e 66,0% para T4. A partir dos resultados de FTIR, observou-se um aumento das bandas associadas aos grupos funcionais da celulose, acompanhado da redução ou desaparecimento das bandas referentes à lignina e hemicelulose, indicando que os tratamentos químicos com NaOH (tratamento 3) e NaOH/etanol (tratamento 4) foram eficazes na remoção dos componentes não celulósicos das amostras analisadas. A micrografia de MET da amostra CNF-T3 revelou a presença de nanofibras com uma espessura em torno de 20,62 a 24,76 nm; na micrografia de MET da CNF-T4, as nanofibras também apresentam dimensões semelhantes, com diâmetros variando entre 19,23 e 28,11 nm. Os resultados dos ensaios de tração indicaram que a resistência à tração dos nanocompósitos e microcompósitos aumentou com a adição de reforco até uma concentração entre 1% e 3%, variando conforme o tipo de reforço. As melhorias alcançaram até 130%, 223,43% e 167,84% com CNF-T3, CNF-T4 e CMF-E, respectivamente. O nanocompósito produzido através da incorporação in situ da CNF-T4 a 2% apresentou resistência à tração 120% maior do que o produzido através da mistura por dispersão simples da CNF-T4 com o PVAc. Observou-se também uma tendência de aumento no módulo de Young com a adição de CNF ou celulose microfibrilada, como era esperado; no entanto, este comportamento não foi linear, o que sugeriu que as amostras não eram homogêneas. Houve uma tendência de redução no alongamento com a adição de CNF ou celulose microfibrilada, devido à limitação de deformação imposta pela presença do reforço. A incorporação de diferentes tipos de celulose (CNF-T3, CNF-T4 e CMF-E) ao PVAc resultou em um aumento expressivo da cristalinidade dos nanocompósitos ou microcompósitos, indicado pelos perfis dos difratogramas e pelos índices de cristalinidade. Foram observados incrementos de até 240,48%, 260,61% e 300,87% com a adição de 3% de CNF-T3, 3% de CNF-T4 e 5% de CMF-E, respectivamente. Contudo, este aumento não seguiu um padrão linear, possivelmente devido à dispersão não homogênea da nanocelulose ou microcelulose na matriz polimérica. As imagens de MEV das superfícies de fratura dos nanocompósitos e microcompósitos, obtidas após os ensaios de tração, evidenciaram diferenças nas características morfológicas, sugerindo distintos graus de interação entre a matriz polimérica e a nanocelulose. Este estudo demonstrou que os métodos mais amigáveis em relação ao meio ambiente empregados na extração de nanocelulose de Phormium tenax foi eficaz na produção de amostras de CNF com excelente potencial de reforço do PVAc, inclusive para adesivos comerciais de emulsões de PVAc. Além disto, a técnica de polimerização in situ utilizada na produção dos nanocompósitos mostrou-se vantajosa em relação à técnica convencional de mistura da CNF com a matriz, destacando-se por sua simplicidade, eficiência e baixo custo. A concentração de 2% de nanocelulose, obtida a partir do tratamento 4 (CNF-T4), apresentou o melhor desempenho como reforço, que também apresentou maior translucidez. Considerando a transparência dos filmes produzidos, uma possível aplicação viável seria no desenvolvimento de embalagens.

**Palavras-chave:** Poli(acetato de vinila), Polimerização em emulsão; Celulose nanofibrilada; *Phormium tenax*; Nanocompósitos.

#### ABSTRACT

Polyvinyl acetate (PVAc) is a low-cost polymer with excellent adhesive properties, and nanofibrillated cellulose (NFC) from Phormium tenax is a promising material due to the excellent mechanical properties and characteristics of this plant, littleexplored. The preparation of *in situ* nanocomposites with polymer matrices is a rarely used technique and allows obtaining nanocomposites in just one step, with greater interaction of the nanomaterial with the matrix. The drying kinetics of *Phormium tenax* leaves were studied, both in forced convection and in natural convection. The *Phormium tenax* fibers were treated under a pressure of 2.8 kgf/cm<sup>2</sup>, agitation of 2.5 rpm and temperature of 140 °C with water (treatment 1), water and ethanol (treatment 2), water and NaOH (treatment 3), or ethanol and NaOH (treatment 4). Thus, the extraction of different components from the lignocellulosic fiber was verified under different conditions, obtaining the treated pulps P1, P2, P3 and P4, respectively, seeking more environmentally friendly treatments. Partial chemical characterization (determination of lignin and total extractive contents) of the pulps P1, P2, P3 and P4 was performed, as well as their analysis by means of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM) and chemical mapping by means of Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). The treated pulps were subjected to mechanical treatment in a colloidal mill, giving rise to the materials T1, T2, T3 and T4, which were evaluated by means of FTIR, X-ray Diffraction (XRD), SEM and Transmission Electron Microscopy (TEM). Cellulose nanofibers (CNF) T3 and T4 were used in the preparation of nanocomposites. Nanocomposites with PVAc matrix were produced from the polymerization of vinyl acetate in emulsion, in the presence of CNF suspension of *Phormium tenax* in concentrations equal to 1%, 2%, 3%, 4% and 5%, and microcomposites in the presence of commercial cellulose Exilva in these same concentrations. The nanocomposites were evaluated by means of tensile tests, XRD, FTIR and SEM of the fracture surfaces of the specimens after the tensile tests. In the chemical characterization, the lignin content was  $16.2 \pm 1.0\%$  in sample P1,  $17.2 \pm 1.0\%$  in P2,  $9.5 \pm$ 0.6% in P3 and 6.1  $\pm$  0.2% in P4, while the sawdust presented 11.9  $\pm$  0.9% of lignin. As for the total extractives, the values were  $3.1 \pm 0.1\%$  for P1,  $2.4 \pm 0.5\%$  for P2,  $1.9 \pm 0.1\%$ for P3 and  $0.9 \pm 0.4\%$  for P4, with the sawdust presenting a significantly higher content, of  $26.7 \pm 0.7\%$ . Using FTIR, it was possible to observe the influence of chemical treatments, mainly those in the presence of NaOH, applied to Phormium tenax fibers to remove hemicellulose, lignin and other non-cellulosic components. The micrographs of the treated pulps showed that in P1 the original fiber structure was maintained; in P2, an intertwined arrangement of the fibers was observed, with some already showing signs of destructuring, possibly due to the combined treatment with water and ethanol. All treated pulps maintained the pleasant odor of *Phormium tenax*. Samples P3 and P4 produced CNF in the form of gel (T3 and T4) after mechanical defibrillation in the stone mill, while samples P1 and P2 under the same conditions resulted in aqueous suspensions (T1 and T2). The XRD results of T1, T2, T3 and T4 showed peaks characteristic of cellulose I, although subtle, in the diffractograms of T2, T3 and T4. The crystallinity indexes of the films of Phormium tenax pulps treated after mechanical defibrillation varied according to the treatment applied, with values of 63.1% for T1, 61.4% for T2, 69.2% for T3 and 66.0% for T4. From the FTIR results, an increase in the bands associated with the cellulose functional groups was observed, accompanied by the reduction or disappearance of the bands related to lignin and hemicellulose, indicating that the chemical treatments with NaOH (treatment 3) and NaOH/ethanol (treatment 4) were effective in removing the non-cellulosic components from the analyzed samples. The TEM micrograph of the CNF-T3 sample revealed the presence of nanofibers with a thickness of approximately 20.62 to 24.76 nm; in the TEM micrograph of CNF-T4, the nanofibers also presented similar dimensions, with diameters ranging from 19.23 to 28.11 nm. The results of the tensile tests indicated that the tensile strength of the nanocomposites and microcomposites increased with the addition of reinforcement up to a concentration between 1% and 3%, varying according to the type of reinforcement. The improvements reached up to 130%, 223.43% and 167.84% with CNF-T3, CNF-T4 and CMF-E, respectively. The nanocomposite produced by in situ incorporation of 2% CNF-T4 showed tensile strength 120% higher than that produced by simple dispersion mixing of CNF-T4 with PVAc. A tendency for an increase in Young's modulus was also observed with the addition of CNF or microfibrillated cellulose, as expected; however, this behavior was not linear, which suggested that the samples were not homogeneous. There was a tendency for a reduction in elongation with the addition of CNF or microfibrillated cellulose, due to the deformation limitation imposed by the presence of reinforcement. The incorporation of different types of cellulose (CNF-T3, CNF-T4 and CMF-E) into PVAc resulted in a significant increase in the crystallinity of the nanocomposites or microcomposites, indicated by the diffractogram profiles and crystallinity indexes. Increases of up to 240.48%, 260.61% and 300.87% were observed with the addition of 3% CNF-T3, 3% CNF-T4 and 5% CMF-E, respectively. However, this increase did not follow a linear pattern, possibly due to the non-homogeneous dispersion of nanocellulose or microcellulose in the polymer matrix. The SEM images of the fracture surfaces of the nanocomposites and microcomposites, obtained after the tensile tests, showed differences in the morphological characteristics, suggesting different degrees of interaction between the polymer matrix and nanocellulose. This study demonstrated that the more environmentally friendly methods used in the extraction of nanocellulose from Phormium tenax were effective in producing CNF samples with excellent potential for reinforcing PVAc, including for commercial PVAc emulsion adhesives. Furthermore, the in situ polymerization technique used in the production of nanocomposites proved to be advantageous in relation to the conventional technique of mixing CNF with the matrix, standing out for its simplicity, efficiency and low cost. The concentration of 2% nanocellulose, obtained from treatment 4 (CNF-T4), presented the best performance as reinforcement, which also presented greater translucency. Considering the transparency of the films produced, a possible viable application would be in the development of packaging.

**Keywords:** Poly(vinyl acetate), Emulsion Polymerization, Nanofibrillated Cellulose, *Phormium tenax*; Nanocomposites.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| FIGURA 1 - MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV DA REGIÃO BASAL (0-30  | ) CM);     |
|--|------------|
| E B) REGIÃO APICAL (90-120 CM) DA FIBRA DE SISAL DA VARIEDADE A  | IGAVE      |
| SISÁLANA. 150X   |            |
| FIGURA 2 - MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DAS FIBRAS  | S DE       |
| CURAUÁ:  |            |
| FIGURA 3 - CURVAS DE DRX DAS MODIFICAÇÕES DA CELULOSE FORM.  | ADAS       |
| DURANTE A ALCALINIZAÇÃO  |            |
| FIGURA 4 - ANÁLISE DE FIBRAS DE BAMBU YUSHINA ALPINA TRATADAS  | S COM      |
| ÁLCALI EM VÁRIAS CONCENTRAÇÕES DE NAOH: (A) TGA, (B) DTG   |            |
| FIGURA 5 - TERMOGRAMAS DE FIBRAS DE PHASEOLUS VULGARIS IN NA   | TURA       |
| E TRATADAS: (A) TGA, (B) DTG   |            |
| FIGURA 6 - ESTRUTURA HIERÁRQUICA DA CELULOSE   |            |
| FIGURA 7 - ESTRUTURA DA CELULOSE   |            |
| FIGURA 8 - ESTRUTURA DA LIGNINA  |            |
| FIGURA 9 - GRUPOS FUNCIONAIS NA HEMICELULOSE   |            |
| FIGURA 10 - PHORMIUM (A) TENAX, (B) COOKIANUM  |            |
| FIGURA 11 - MICROGRAFIAS DE SEÇÕES TRANSVERSAIS DE PHORMIUM  | 1          |
| TENAX: (A) FIBRAS ÚLTIMAS, (B) FIBRAS TÉCNICAS   |            |
| FIGURA 12 - MICROGRAFIAS DE SEÇÕES TRANSVERSAIS DE FIBRAS TÍP  | PICAS      |
| DE PHORMIUM TENAX COM OS FORMATOS: (A) "HORSESHOE", (B) "KEYH  | HOLE-      |
| LIKE"  |            |
| FIGURA 13 - (A) MICROGRAFIA ÓPTICA MOSTRANDO A SEÇÃO   |            |
| TRANSVERSAL DE VARIAS FIBRAS DE <i>PHORMIUM TENAX</i> ; (B, C)   |            |
| MICROGRAFIAS DE MEV DE FIBRAS DE <i>PHORMIUM TENAX</i> FRATURADA   | AS POR     |
| TRAÇAO   |            |
| FIGURA 14 - MORFOLOGIA DA <i>PHORMIUM TENAX</i> EM FORMA DE SERRA  | GEM:       |
| (A) AMPLIAÇÃO DE 2 KX, (B) AMPLIAÇÃO DE 200 X  |            |
| FIGURA 15 - MICROGRAFIA DE LUZ DE UMA SEÇÃO DE PARTE DE UMA  |            |
| FOLHA DE <i>PHORMIUM TENAX</i> . OS FEIXES DE CELULAS DE ESCLERENQU  | JIMA       |
| POSSUEM TECIDO VASCULAR PASSANDO PELO MEIO E SAO CERCA   | DOS        |
| POR CELULAS MAIORES, DE PAREDES FINAS  |            |
| FIGURA 16 - SEÇAU IKANSVERSAL EM MEV AIRAVES DA FOLHA DE   |            |
| PHORMIUM IENAX (PARETANIWHA). PRINCIPAIS TIPOS DE LECIDO: A,   |            |
| EPIDERME SUPERIOR; B, PARENQUIMA; C, PARENQUIMA LACUNOSO; L  | ),         |
| FEIXE DE FIBRAS SUPERIOR; E, FEIXE DE FIBRAS INFERIOR; F, FEIXE  |            |
| VASCULAR; FI, XILEMA; F2, FLOEMA; G, FEIXE DE FIBRAS MENOR; H,   | <b>5</b> 1 |
| EPIDERME INFERIOR; I, CELULAS DA BAINHA DO FEIXE DE FIBRAS   |            |
| FIGURA I / - SEÇAU I KANSVERSAL EM MEV AI KAVES DA FULHA DE  | TT ÃO      |
| PHORMIUM TENAX (MAKAWEROA). OS PRINCIPAIS TIPOS DE TECIDO ES   | STAU<br>51 |
| ELCLIDA 18 (A) CÉLLUAS DA DADULA DO EELVE DE EIDDAS EM MEX (I)   |            |
| FIGURA 18 - (A) CELULAS DA BAINHA DU FEIXE DE FIBRAS EM MEV (I)<br>DUODMUM TENAV (DADETANIDULA) - A ESDESSUDA DA DADEDE CELUL    | DE<br>AD É |
| PROVING DAMENTE 1 A CORDINATION DA PAREDE CELULA   | АК Е       |
| DE APROAIMADAMENTE I $\mu$ M. US PRINCIPAIS TIPOS DE TECIDO ESTAC<br>IDENTIFICADOS COMO NA EIC. 28 (D) CÉLULAS DA DADULA DO EEUE |            |
| IDENTIFICADOS COMO NA FIG. 28, (B) CELULAS DA BAINHA DO FEIXE I  |            |
| FIBRAS EM MEV (I) DE <i>PHURMIUM TENAX</i> (MAKAWERUA). A ESPESSUR   | A DA       |

| PAREDE CELULAR É DE APROXIMADAMENTE 0,5 µM. OS PRINCIPAIS TIPOS             |
|---|
| DE TECIDO ESTÃO IDENTIFICADOS COMO NA FIGURA 16                             |
| FIGURA 19 - MICROGRAFIAS DE FIBRAS DE PHORMIUM TENAX, DE SEÇÃO: (A)         |
| LONGITUDINAL, (B) TRANSVERSAL   |
| FIGURA 20 - ESPECTROS DE FTIR DE FIBRAS IN NATURA E TRATADAS                |
| FIGURA 21 - COMPORTAMENTO TERMOGRAVIMÉTRICO DE FIBRAS <i>IN</i>             |
| NATURA E TRATADAS   |
| FIGURA 22 - ANÁLISE DE WAXS DE FIBRAS DE <i>PHORMIUM TENAX</i> NÃO          |
| TRATADAS E HIDROLISADAS   |
| FIGURA 23 - REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DO ACETATO DE VINILA 60                 |
| FIGURA 24 - RAMIFICAÇÃO DO ACETATO DE VINILA60                              |
| FIGURA 25 - OS TRÊS INTERVALOS DA POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO 61               |
| FIGURA 26 - ESTABILIZAÇÃO COLOIDAL ELETROSTÁTICA DEVIDO A                   |
| MOLÉCULAS DE SURFACTANTE IÔNICO ADSORVIDAS (ANIÔNICO): (A) DUAS             |
| PARTÍCULAS COLOIDAIS COM CAMADAS DE CARGAS AO REDOR, (B)                    |
| GRÁFICO DE ENERGIA POTENCIAL V(H) EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA H                  |
| ENTRE PARTÍCULAS  |
| FIGURA 27 - INTERVALOS DA POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO                          |
| FIGURA 28 - GRÁFICO DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA RUPTURA DA MATRIZ            |
| E DE SEUS COMPÓSITOS74  |
| FIGURA 29 - ESPECTROS DE FTIR DE: (A) MNFC, (B) PVAc, (C) PVAc/0,5%MNFC,    |
| (D) PVAc/1%MNFC   |
| FIGURA 30 - DRX DA FIBRA SUMAÚMA IN NATURA E NÃO TECIDOS: (A) 5, 6, 7,      |
| (B) 1, 2, 3, 4  |
| FIGURA 31 - FTIR DA FIBRA SUMAÚMA <i>IN NATURA</i> , DO PVAc E DOS NÃO      |
| TECIDOS: (A) 5, 6, 7, (B) 1, 2, 3, 4  |
| FIGURA 32 - IMAGENS DE SEÇÃO TRANSVERSAL OBTIDAS POR MEV DE                 |
| FILMES CRIOTRATADOS DE PVAc PURO E FILMES DE NANOCOMPÓSITOS                 |
| CONTENDO 3% EM PESO DE CNC'S 80   |
| FIGURA 33 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS DE EPÓXI                   |
| REFORÇADOS COM FIBRAS DE <i>PHORMIUM TENAX</i> CURTAS E LONGAS: (A)         |
| LIMITE DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO, (B) MÓDULO DE ELASTICIDADE                  |
| FIGURA 34 - PADRÕES DE DRX PARA: (A) POMA, CELULOSE E RESPECTIVO            |
| COMPÓSITO E   |
| FIGURA 35 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DO FILME DE POLI(ÁLCOOL                |
| VINÍLICO) PURO E INCORPORADO COM 1 E 5% (M/M) DE EXTRATOS                   |
| VEGETAIS  |
| FIGURA 36 - ESPECTROS FTIR DOS FILMES ADITIVADOS COM EXTRATOS               |
| VEGETAIS  |
| FIGURA 37 - FOLHAS DE PHORMIUM TENAX: (A) RECÉM-COLHIDAS; (B) SECAS         |
| IU3<br>FIGURA 38 - <i>PHORMIUM TENAX</i> APÓS ENXÁGUE                       |
| FIGURA 39 - BANCADA EXPERIMENTAL · (A) VISTA FRONTAL DA CAPELA 110          |
| FIGURA 40 - MICROGRAFIAS ÓPTICAS DE <i>PHORMIM TENAY</i> ( $\Delta$ ) CORTE |
| TRANSVERSAL DA NERVURA CENTRAL (R) VISÃO GERAL DA FOLHA (C)                 |
| CORTE TRANSVERSAL DA FOLHA  |
| FIGURA 41 - MICROGRAFIAS DE MEV DADA MADEAMENTO OLÍMICO DODEDO              |
| T = T = T = T = T = T = T = T = T = T =                                     |
| DAS I OLI AS DE I HOM/HOW I LEVAA. (A) [1, (D) [2, (C) [5, (D) [4           |

| FIGURA 42 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS POLPAS DE <i>PHORMIUM TENAX</i>   |            |
|--|------------|
| DETERMINADA POR EDS  | 121        |
| FIGURA 43 - ESPECTROS DE FTIR DAS POLPAS BRUTAS DE PHORMIUM TEN  | AX<br>127  |
| FIGURA 44 - CURVAS OBTIDAS PARA AS POLPAS DE <i>PHORMIUM TENAX</i> : (A) TGA - P1.   | )<br>129   |
| FIGURA 45 - MICROGRAFIAS DE MEV DA P1 COM AUMENTOS DE: (A) 100 X, (B) 500 X  | ,<br>133   |
| FIGURA 46 - MICROGRAFIAS DE MEV DA P2 COM AUMENTOS DE: (A) 500 X,<br>(B) 500 X   | ,<br>134   |
| FIGURA 47 - MICROGRAFIAS DE MEV DA P3 COM AUMENTOS DE: (A) 500 X,<br>(B) 500 X   | ,          |
| FIGURA 48 - MICROGRAFIAS DE MEV DA P4 COM AUMENTOS DE: (A) 500 X,<br>(B) 500 X   | ,          |
| FIGURA 49 - CELULOSE: (A) NANOFIBRILADA T3, (B) NANOFIBRILADA T4,.<br>FIGURA 50 - MICROGRAFIA DE MEV DA CNE-T3   | 139<br>140 |
| FIGURA 51 - MICROGRAFIA DE MEV DA CNF-T4<br>FIGURA 52 - MICROGRAFIA DE MEV DA CMF-F  | 140<br>141 |
| FIGURA 52 - MICROGRAFIA DE MEV DA CIVIT-L<br>FIGURA 53 - AGREGADO DE MICROFIBRILAS DE CELULOSE EM TAMANHO<br>MICROMÉTRICO: (A) IMAGEM DE 10 JM (B) AMPLIAÇÃO DA IMAGEM À | 171        |
| ESQUERDA   | 142        |
| FIGURA 54 - MICROGRAFIA DE MET DA CNF-15<br>FIGURA 55 - MICROGRAFIA DE MET DA CNF-T4<br>FIGURA 56 MICROGRAFIA DE MET DA CMF F  | 143<br>143 |
| FIGURA 50 - MICROORAFIA DE MIET DA CMI-E<br>FIGURA 57 - ESPECTROS DE FTIR DAS POLPAS TRATADAS DE <i>PHORMIUM</i>   | 144        |
| FIGURA 58 - DIFRATOGRAMAS DE DRX DAS POLPAS TRATADAS DE<br>PHOPMUM TENAY ADÓS DESEIDRU AÇÃO MEÇÂNICA   | 143        |
| FIGURA 59 - DIFRATOGRAMAS DE DRX DAS POLPAS TRATADAS DE  | 14/        |
| FIGURA 60 - LÁTEX OBTIDO APÓS POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO DE  | 148        |
| FIGURA 61 - FILMES DE: (A) PVAc, (B) PVAc/5%T3, (C) PVAc/5%T4, (D)   | 151        |
| FIGURA 62 - DIFRATOGRAMAS DO PVAc, DOS NANOCOMPÓSITOS E  | 152        |
| FIGURA 63 - ÍNDICE DE CRISTALINIDADE DOS FILMES DE PVAc,   | 153        |
| FIGURA 64 - ESPECTROS DE FTIR DO PVAc, DOS NANOCOMPÓSITOS E  | 155        |
| MICROCOMPOSITOS<br>FIGURA 65 - LIMITE DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DOS FILMES DE PVAc,  | 156        |
| NANOCOMPOSITOS E MICROCOMPOSITOS<br>FIGURA 66 - MÓDULO DE ELASTICIDADE DOS FILMES DE PVAc,   | 159        |
| NANOCOMPOSITOS E MICROCOMPOSITOS<br>FIGURA 67 - ALONGAMENTO NA FRATURA DOS FILMES DE PVAc,   | 160        |
| NANOCOMPOSITOS E MICROCOMPOSITOS<br>FIGURA 68 - MICROGRAFIAS DAS SUPERFÍCIES DE FRATURA DOS CORPOS   | 162<br>DE  |
| PROVA DE:  | 164        |

## LISTA DE TABELAS

| TABELA 1 - CARACTERÍSTICAS DE ALGUMAS FIBRAS VEGETAIS                                |
|--|
| TABELA 2 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA (% EM PESO) DE FIBRAS DE PHORMIUM                      |
| TENAX EM FUNÇÃO DA LOCALIZAÇÃO NA FOLHA  |
| TABELA 3 - CARACTERÍSTICAS DA PHORMIUM TENAX COLHIDA EM                              |
| OUTUBRO DE 2018  |
| TABELA 4 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DE PHOMIUM TENAX E DE OUTRAS                       |
| FIBRAS FOLIARES  |
| TABELA 5 - PROPRIEDADES MECÂNICAS: VALORES MÉDIOS DE TENSÃO NO                       |
| PONTO DE ESCOAMENTO E MÓDULO DE YOUNG PARA TODOS OS                                  |
| MATERIAIS PRODUZIDOS   |
| TABELA 6 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DO PVACE NANOCOMPÓSITOS75                          |
| TABELA 7 - PROPRIEDADES DE TRAÇÃO DE PVAc E NANOCOMPÓSITOS                           |
| PVAc/CNF   |
| TABELA 8 - RESUMO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS DE                        |
| POLIPROPILENO PURO E COM PHORMIUM TENAX  |
| TABELA 9 - RESULTADOS DE TESTES DE TRAÇÃO PARA PLA E                                 |
| BIONANOCOMPÓSITOS DE PLA   |
| TABELA 10 - COMPOSIÇÃO DAS REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO                       |
|  |
| TABELA 11 - ENERGIA DE ATIVAÇÃO (E <sub>A</sub> ) PARA SECAGEM DE DIVERSOS           |
| MATERIAIS  |
| TABELA 12 - TEOR (%) DE EXTRATIVOS E DE LIGNINA DA SERRAGEM E DAS                    |
| POLPAS BRUTAS DE PHORMIUM TENAX  |
| TABELA 13 - COMPOSIÇÃO QUIMICA DAS POLPAS DE <i>PHORMIUM TENAX</i>                   |
| DETERMINADA POR EDS  |
| TABELA 14 - TEMPERATURAS DE <i>ONSET</i> E <i>ENDSET</i> DA FIBRA <i>IN NATURA</i> E |
| DAS POLPAS BRUTAS DE PHORMIUM TENAX  |
| TABELA 15 - INDICE DE CRISTALINIDADE DAS POLPAS TRATADAS DE                          |
| PHORMIUM TENAX APOS DESFIBRILAÇÃO MECANICA   |
| TABELA 16 - INDICE DE CRISTALINIDADE DOS FILMES DE PVAc,                             |
| NANOCOMPOSITOS E MICROCOMPOSITOS   |
| TABELA 17 - RESULTADOS DOS ENSAIOS DE TRAÇÃO DOS FILMES DE PVAc,                     |
| NANOCOMPOSITOS E MICROCOMPOSITOS158  |

## LISTA DE QUADROS

| QUADRO 1 - GRUPOS FUNCIONAIS DE CELULÓSICOS SUSCETÍVEIS À         |
|---|
| ESPECTROSCOPIA FTIR   |
| QUADRO 2 - EXTRAÇÃO DE CELULOSE POR DIVERSOS AUTORES              |
| QUADRO 3 - COMPÓSITOS POLIMÉRICOS PRODUZIDOS POR POLIMERIZAÇÃO    |
| EM EMULSÃO  |
| QUADRO 4 - COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE PVAc81                       |
| QUADRO 5 - TRATAMENTOS QUÍMICOS DAS FIBRAS DE PHORMIUM TENAX104   |
| QUADRO 6 - PRINCIPAIS BANDAS DE FTIR DAS POLPAS DE PHORMIUM TENAX |
|   |
| QUADRO 7 - PRINCIPAIS BANDAS DE FTIR DAS POLPAS TRATADAS DE       |
| PHORMIUM TENAX APÓS DESFIBRILAÇÃO MECÂNICA145                     |
| QUADRO 8 - PRINCIPAIS BANDAS DE FTIR DOS FILMES DE PVAc,          |
| NANOCOMPÓSITOS E MICROCOMPÓSITOS157                               |
|   |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| CMF        | Celulose microfibrilada ou microfibras de celulose             |
|------------|--|
| CMF-E      | Celulose microfibrilada comercial Exilva                       |
| CNC        | Celulose nanocristalina ou cristais de nanocelulose            |
| CNF        | Celulose nanofibrilada ou nanofibras de celulose               |
| CNF-T3     | Celulose nanofibrilada obtida a partir do tratamento 3         |
| CNF-T4     | Celulose nanofibrilada obtida a partir do tratamento 4         |
| DRX        | Difração de Raios-X  |
| DTG        | Derivada Termogravimétrica                                     |
| FTIR       | Infravermelho com Transformada de Fourier                      |
| MET        | Microscopia Eletrônica de Transmissão                          |
| MEV        | Microscopia Eletrônica de Varredura                            |
| PVAc       | Poli(acetato de vinila)  |
| Т3         | Celulose nanofibrilada obtida a partir do tratamento 3         |
| T4         | Celulose nanofibrilada obtida a partir do tratamento 4         |
| TGA        | Análise Termogravimétrica                                      |
| PVAc/1%T3  | Nanocompósito de PVAc com 1% de celulose nanofibrilada T3      |
| PVAc/2%T3  | Nanocompósito de PVAc com 2% de celulose nanofibrilada T3      |
| PVAc/3%T3  | Nanocompósito de PVAc com 3% de celulose nanofibrilada T3      |
| PVAc/4%T3  | Nanocompósito de PVAc com 4% de celulose nanofibrilada T3      |
| PVAc/5%T3  | Nanocompósito de PVAc com 5% de celulose nanofibrilada T3      |
| PVAc/1%T4  | Nanocompósito de PVAc com 1% de celulose nanofibrilada T4      |
| PVAc/2%T4  | Nanocompósito de PVAc com 2% de celulose nanofibrilada T4      |
| PVAc/2%T4d | Nanocompósito de PVAc com 2% de celulose nanofibrilada T4      |
|            | produzido por dispersão simples                                |
| PVAc/3%T4  | Nanocompósito de PVAc com 3% de celulose nanofibrilada T4      |
| PVAc/4%T4  | Nanocompósito de PVAc com 4% de celulose nanofibrilada T4      |
| PVAc/5%T4  | Nanocompósito de PVAc com 5% de celulose nanofibrilada T4      |
| PVAc/1%E   | Nanocompósito de PVAc com 1% de celulose microfibrilada Exilva |
| PVAc/2%E   | Nanocompósito de PVAc com 2% de celulose microfibrilada Exilva |
| PVAc/3%E   | Nanocompósito de PVAc com 3% de celulose microfibrilada Exilva |
| PVAc/4%E   | Nanocompósito de PVAc com 4% de celulose microfibrilada Exilva |
| PVAc/5%E   | Nanocompósito de PVAc com 5% de celulose microfibrilada Exilva |

| 1 | INTRODUÇÃO   | 18  |
|---|--|-----|
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA  | 19  |
|   | 2.1 FIBRAS VEGETAIS  | 19  |
|   | 2.1.1 Fibras vegetais tratadas quimicamente  | 27  |
|   | 2.2 CELULOSE E NANOCELULOSE  | 31  |
|   | 2.3 PHORMIUM TENAX   | 42  |
|   | 2.3.1 Celulose e nanocelulose de <i>Phormium tenax</i>   | 56  |
|   | 2.4 POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO   | 59  |
|   | 2.5 COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS COM MATERIAIS<br>NATURAIS                                | 68  |
|   | 2.5.1 Compósitos e nanocompósitos produzidos por polimerização em emulsão                            | 68  |
|   | 2.5.2 Compósitos e nanocompósitos de PVAc  | 72  |
|   | 2.5.3 Compósitos e nanocompósitos com Phormium tenax   | 84  |
|   | 2.5.4 Compósitos e nanocompósitos poliméricos contendo celulose                                      | 90  |
| 3 | JUSTIFICATIVAS   | 95  |
| 4 | OBJETIVOS  | 97  |
|   | 4.1 OBJETIVO GERAL   | 97  |
|   | 4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS  | 97  |
| 5 | HIPÓTESE   | 99  |
| 6 | METODOLOGIA  | 100 |
|   | 6.1 MATERIAIS  | 100 |
|   | 6.2 MÉTODOS  | 100 |
|   | 6.2.1 Microscopia óptica das folhas de Phormium tenax  | 100 |
|   | 6.2.2 Secagem das folhas de <i>Phormium tenax</i>  | 100 |
|   | 6.2.3 Extração de nanocelulose das fibras de Phormium tenax  | 103 |
|   | 6.2.4 Caracterização da polpa bruta de <i>Phormium tenax</i>   | 105 |
|   | 6.2.4.1 Caracterização Química Parcial da Phormium tenax   | 105 |
|   | 6.2.4.2 Análise Termogravimétrica (TGA) da Polpa Bruta de Phormium tenax                             | 107 |
|   | 6.2.4.3 Espectroscopia FTIR da polpa bruta de Phormium tenax   | 107 |
|   | 6.2.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da polpa bruta de <i>Phormium tenax</i>            | 107 |
|   | 6.2.5 Caracterização da celulose nanofibrilada (CNF) de Phormium tenax                               | 108 |
|   | 6.2.5.1 DRX das polpas tratadas de Phormium tenax após desfibrilação mecânica.                       | 108 |
|   | 6.2.5.2 Espectroscopia FTIR das polpas tratadas de <i>Phormium tenax</i> após desfibrilação mecânica | 108 |

# SUMÁRIO

| 6.2.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da CNF de Phormium tenax . 10        | )8      |
|--|---------|
| 6.2.5.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) da CNF de Phormium tenax           |         |
|  | )9      |
| 6.2.6 Produção dos nanocompósitos e microcompósitos                                    | )9      |
| 6.2.7 Caracterização dos nanocompósitos e microcompósitos11                            | 1       |
| 6.2.7.1 Ensaios de tração dos nanocompósitos e microcompósitos11                       | 1       |
| 6.2.7.2 DRX dos nanocompósitos e microcompósitos                                       | 2       |
| 6.2.7.3 FTIR dos nanocompósitos e microcompósitos11                                    | 2       |
| 6.2.7.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos nanocompósitos e microcompósitos | 2       |
| 7 RESULTADOS   | 4       |
| 7.1 FIBRAS DE <i>PHORMIUM TENAX</i> 11   | 4       |
| 7.1.1 Microscopia óptica das folhas de <i>Phormium tenax</i>                           | 4       |
| 7.1.2 Cinética de secagem das folhas de <i>Phormium tenax</i>                          | 5       |
| 7.1.3 Composição química da <i>Phormium tenax</i>                                      | 6       |
| 7.1.4 FTIR das polpas brutas de <i>Phormium tenax</i>                                  | 26      |
| 7.1.5 TGA das fibras de <i>Phormium tenax</i> 12                                       | 28      |
| 7.1.6 MEV da Polpa Bruta de <i>Phormium tenax</i> 13                                   | 32      |
| 7.2 NANOCELULOSE DE <i>PHORMIUM TENAX</i>  | 38      |
| 7.2.1 Extração de nanocelulose das fibras de <i>Phormium tenax</i>                     | 38      |
| 7.2.2 FTIR das polpas tratadas de Phormium tenax após desfibrilação mecânica 14        | 15      |
| 7.2.3 DRX das polpas tratadas de Phormium tenax após desfibrilação mecânica 14         | 16      |
| 7.3 PRODUÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS E MICROCOMPÓSITOS15                                    | 50      |
| 7.3.1 Polimerização  | 50      |
| 7.3.2 Resultados de DRX dos nanocompósitos e microcompósitos15                         | 53      |
| 7.3.3 FTIR dos nanocompósitos e microcompósitos15                                      | 56      |
| 7.3.4 Resultados dos ensaios de tração dos nanocompósitos e microcompósitos 15         | 57      |
| 7.3.5 MEV dos nanocompósitos e microcompósitos16                                       | 53      |
| 8 CONCLUSÕES16   | 59      |
| 9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 17  | 72      |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 17  | 13      |
| APÊNDICE 1 – MICROGRAFIAS ÓPTICAS DE PHORMIUM TENAX 19                                 | )3      |
| APÊNDICE 2 – MAPEAMENTO QUÍMICO POR EDS DAS POLPAS BRUTAS DI<br>PHORMIUM TENAX         | E<br>)4 |
| APÊNDICE 3 – TRATAMENTO DOS DADOS DE DRX DOS   | •       |
| NANOCOMPÓSITOS E MICROCOMPÓSITOS 19  | )8      |
| APÊNDICE 4 – TRABALHOS PUBLICADOS 20   | )4      |

### 1 INTRODUÇÃO

A *Phormium tenax* é uma planta encontrada na região sul do Brasil, suas folhas são muito resistentes,  $711,0 \pm 61,1$  MPa, mais resistentes do que as folhas do sisal, possuem uma alta porcentagem de celulose (44 a 59%) e uma morfologia característica. O grupo de pesquisa, ao qual pertence o presente estudo, iniciou um trabalho com o uso das fibras foliares desta planta em 2018, para o reforço de polipropileno (DE ROSA *et al.*, 2011; FURTADO, FLORES-SAHAGUN, FRANCO, 2023).

Como a *Phormium tenax* é uma planta pouco explorada e com um excelente potencial de reforço, decidiu-se preparar celulose nanofibrilada (CNF) deste material, com tratamentos mais amigáveis do ponto de vista ambiental. Ao se utilizar a escala nanométrica, a área superficial do material aumenta consideravelmente, permitindo um reforço ainda maior de matrizes poliméricas, mesmo com o uso de pequenas porcentagens do nanomaterial.

O poli(acetato de vinila) – PVAc, é um polímero de baixo custo, tem a adesividade como principal característica e pode ser preparado através da polimerização em emulsão, que utiliza a água como meio reacional, vantajoso em termos de custo, menor impacto ambiental e características do polímero (LOVELL; SCHORK, 2020).

A preparação de nanocompósitos *in situ*, durante a polimerização que ocorre na presença de CNF de *Phormium tenax* é outra novidade deste trabalho e é vantajosa, pois o material final é obtido em apenas uma etapa.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 FIBRAS VEGETAIS

As fibras de plantas são subdivididas de acordo com a parte da planta de onde são obtidas, sendo classificadas como fibras de folha, de caule, de semente, de grama, de talo, de madeira e de fruto. A composição química das fibras difere entre as espécies. (ASRAFUZZAMAN; AMIN; HOQUE, 2021). Além disto, a composição química das plantas varia de acordo com a localização geográfica de onde foi cultivada, das condições climáticas, da idade da planta, do tipo de solo e do processo usado na extração (mecânico ou químico) (THAPLIYAL *et al.*, 2023).

As quantidades de lignina, celulose, hemicelulose e cera presentes nas fibras influenciam suas propriedades físicas, como a capacidade de absorver umidade, molhabilidade e características de adesão, entre outros aspectos (ASRAFUZZAMAN; AMIN; HOQUE, 2021). As fibras vegetais, em geral, apresentam um conteúdo de celulose que varia de 60 a 80%, enquanto o teor de lignina se encontra entre 5 e 20%. Além disto, há outras substâncias que compõem cerca de 20% destas fibras, exceto em espécies específicas, como o algodão, que pode conter até 95% de celulose (PIMENTEL, 2012).

É interessante analisar características de algumas fibras vegetais, mostradas na TABELA 1, tais como teor de lignina, extrativos totais, extrativos em etanol/tolueno, extrativos em etanol, teor de cinzas, ceras e teor de celulose.

| (continua)           |                |                |              |                          |               |              |                 | a)   |
|----------------------|----------------|----------------|--------------|--------------------------|---------------|--------------|-----------------|--|
|                      |                | EXTRATIVOS (%) |              |                          |               |              |                 |  |
| MATERIAL             | LIGNINA<br>(%) | totais         | em<br>etanol | em<br>etanol/<br>tolueno | CINZAS<br>(%) | CERAS<br>(%) | CELULOSE<br>(%) | REFERÊNCIA                                       |
| Capim-dos-<br>pampas | 20             | 7              | 0,9          | 5                        | 4,1           | _            |                 | Sanlorenzi<br>(2018)                             |
| Paina                | 15,1-16,2      | 0,9-<br>2,9    | 1,0          | 2,1                      | 0,6-0,9       | -            | 81,6            | Leal (2018);<br>Annunciado<br>(2005)             |
| Jacitara             | 14,7-16,5      | 4,0-<br>11,6   | 0,9          | 3,1                      | 1,3 – 1,8     | -            | 85,3            | Silva (2018);<br>Fonseca <i>et al.</i><br>(2013) |
| Coco                 | 38-41          | 5,8            | -            | -                        | -             | _            | 43-53           | Ramírez <i>et al.</i> (2010)                     |
| Banana               | 17,4           | 6,2            | -            | -                        | 4,1           | _            | 50,9            | Guimarães <i>et</i><br><i>al.</i> (2009)         |
| Buriti               | 21-27          | 5,4-<br>6,0    | -            | _                        | _             | -            | -               | Cittani e<br>Baruque-<br>Ramos (2016)            |

TABELA 1 - CARACTERÍSTICAS DE ALGUMAS FIBRAS VEGETAIS

|                           |                |                |              |                          |               |              | (concl          | usão)   |
|---------------------------|----------------|----------------|--------------|--------------------------|---------------|--------------|-----------------|---|
|                           |                | EXTRATIVOS (%) |              |                          |               |              |                 |   |
| MATERIAL                  | LIGNINA<br>(%) | totais         | em<br>etanol | em<br>etanol/<br>tolueno | CINZAS<br>(%) | CERAS<br>(%) | CELULOSE<br>(%) | REFERÊNCIA  |
| Curauá                    | 4,7-7,6        | 6,2            | _            | _                        | 0,2-3,1       | _            | 62-83           | Tomczak <i>et al.</i><br>(2007b)                              |
| Luffa<br>cylindrica       | 11,2           | 3,2            | _            | _                        | 0,4           | _            | 82,4            | Tanobe <i>et al</i> . (2005)                                  |
| Taquara-lixa              | 27,5           | 6,6            | -            | _                        | 0,8           | -            | -               | Borges Neto<br>(2014); Borges<br>Neto <i>et al.</i><br>(2024) |
| Cana-de-<br>açúcar        | 23,3           | _              | _            | Ι                        | 2,8           | _            | 71,3            | Guimarães <i>et</i><br><i>al.</i> (2009)                      |
| Sisal                     | 6,6-8,0        | 6              | _            | -                        | 0,1-0,9       | _            | 74,0-75,2       | Q   |
| Rami                      | 0,5            | _              | _            | -                        | 3,2           | -            | 80-85           | Satyanarayana   |
| Piaçava                   | 48,4           | _              | _            | _                        | _             | _            | 31,6            | <i>et al.</i> (2007)  |
| Abacaxi                   | 12             | _              | _            | _                        | 0,1-1,0       | _            | 83              |   |
| Açai                      | 39,1           | _              | -            | _                        | 1,9           | _            | 27,5            | Gehlen (2014);<br>Gehlen <i>et al.</i><br>(2024)              |
| Juta                      | 12-13          | —              | -            | -                        | _             | 0,5          | 61-71.5         |   |
| Kenaf                     | 15-19          | _              | -            | -                        | —             | 1,7          | 31-39           |   |
| Linho                     | 2,2            | _              | _            | -                        | _             | 0,3          | 71              |   |
| Cânhamo                   | 3,7-5,7        | _              | _            | _                        | _             | 0,8          | 70,2-74,4       |   |
| Kapok                     | 13             | _              | _            | _                        | _             | _            | 64              | <b>D</b> 111 1  |
| Bambu                     | 23,4           | _              | _            | _                        | _             | _            | 76,6            | Parambil <i>et al</i> .                                       |
| Palha de<br>trigo         | 13-20          | _              | _            | _                        | _             | _            | 39-45           | (2019)  |
| Palha de<br>arroz         | 8-19           | _              | _            | -                        | _             | 8-38         | 41-57           |   |
| Casca de arroz            | 20             | -              | -            | -                        | -             | 14-17        | 35-45           |   |
| Alcachofra                | 4,3            | -              | _            | _                        | 2,2           | _            | 75,3            | Fiore <i>et al.</i> (2011)                                    |
| Quiabo                    | 5-1            | -              | _            | _                        | _             | _            | 60-70           | Santulli <i>et al</i> .<br>(2014)                             |
| Noz de<br>Betel           | 7,2            | -              | _            | _                        | 1,05          | 0,64         | 53,20           | Hassan <i>et al.</i><br>(2010)                                |
| Macambira                 | 12,6           | 6,3            | _            | _                        | 2,7           | _            | 58,7            | Pimentel<br>(2012)  |
| Sisal (Agave<br>Sisalana) | 7,4-11,4       | _              | _            | _                        | 0,8-1,5       | _            | 77,3-84,4       | Martin <i>et al.</i><br>(2009)                                |
| Phormium<br>tenax         | 13,31          | _              | _            | 2,35                     | 0,93          | _            | 75,24           | Cassoni <i>et al.</i><br>(2020)                               |

TABELA 1 - CARACTERÍSTICAS DE ALGUMAS FIBRAS VEGETAIS

FONTE: O autor (2024)

As folhas das plantas são envolvidas em resinas para a proteção contra a perda excessiva de água. As fibras da *Phormium tenax*, banana, buriti, curauá, abacaxi, sisal e a juliflora são exemplos de fibras de folhas. Fibras de frutas como as do coco, do açaí, da paina e da *Luffa cylindrica* podem apresentar composições químicas muito distintas, assim como as de caules, como os da juta, jacitara, piaçava, rami, malva ou taquara-lixa.

A água fria pode solubilizar sais orgânicos, açúcares, resinas e taninos. A água é capaz também de solubilizar carboidratos, proteínas e alguns sais inorgânicos, sendo que os taninos são solúveis em água quente (KLOCK *et al.*, 2005, SANLORENZI, 2018). Os taninos apresentam um sabor adstringente, são compostos fenólicos e protegem as plantas contra a herbivoria (ANNUNCIADO, 2005).

Segundo Klock *et al.* (2005), materiais folhosos apresentam teor de lignina de Klason (insolúvel) na faixa de  $20\% \pm 4\%$ . No entanto, pode ser observado que fibras resistentes como o curauá e o sisal apresentam teores de lignina baixos de respectivamente 4,7 a 7,6% e 6,6 a 8% e um alto teor de celulose, respectivamente de 62 a 83% e 74 a 75,2%. Quanto maior o teor de celulose, mais resistente tende a ser a fibra. Fibras de *Phormium tenax*, sisal, curauá e folhas de bananeira apresentam resistência à tração de respectivamente 711 ± 6,1 MPa, 486 a 640 MPa e 760 MPa (DE ROSA *et al.* 2010; FURTADO; FLORES-SAHAGUN; FRANCO, 2023).

Pode-se observar por meio das micrografias de MEV obtidas por Martin *et al.* (2009) das regiões basal e apical da superfície longitudinal da fibra de sisal (FIGURA 1), que o sisal não tem uma dimensão constante; há uma variação no diâmetro da fibra, que diminui da base em direção ao topo. Além disto, os autores identificaram a presença de células do parênquima distribuídas ao longo da fibra. As fibras de sisal são constituídas por um conjunto de células individuais chamadas de fibras elementares ou microfibrilas, que são mantidas unidas por lignina e polioses, formando filamentos contínuos ao longo de toda a fibra, o que confere certa rigidez à sua estrutura, e que são visivelmente diferentes comparando-se a região basal com a apical. Os autores reportaram que a quantidade de lignina ao longo da fibra de sisal diminui gradualmente, partindo de 11,4  $\pm$  0,6% na região basal (0-30 cm), para 10,7  $\pm$  0,8% na região intermediária (30-60 cm), 8,1  $\pm$  0,8% entre 60-90 cm, e chegando a 7,4  $\pm$  0,4% na parte apical (90-120 cm).

FIGURA 1 - MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV DA REGIÃO BASAL (0-30 CM); E B) REGIÃO APICAL (90-120 CM) DA FIBRA DE SISAL DA VARIEDADE *AGAVE SISALANA*. 150X.



FONTE: MARTIN et al. (2009)

Os componentes da parede celular incluem os polissacarídeos (celulose e hemicelulose), lignina, extrativos e cinzas (KLOCK; ANDRADE, 2013). As ligninas geralmente contêm proporções variadas de ácidos carboxílicos aromáticos na forma de ésteres. A constituição da lignina difere entre as plantas, pois ela não é uma única substância química, mas sim um grupo de compostos relacionados. Assim, sua estrutura macromolecular não pode ser definida apenas como uma simples combinação de unidades monoméricas ligadas por diferentes tipos de ligações, como é o caso das celuloses e hemiceluloses (SJÖSTRÖM, 1993). A lignina é responsável pela rigidez da parede celular das fibras, sendo a lignina total a soma do teor de lignina solúvel e insolúvel. As ligações de hidrogênio desempenham um papel essencial ao conectar as hemiceluloses e a lignina às macromoléculas lineares de celulose; estas ligações não apenas unem as fibras, mas também fortalecem a celulose presente na parede celular (THAPLIYAL et al., 2023). As cinzas são materiais inorgânicos à base de cálcio, potássio, sulfatos, fosfatos, silicatos e carbonatos, com pequenas quantidades de outros elementos (SYDENSTRICKER; MOCHNAZ; AMICO, 2003). Em torno de 79% das gramíneas apresentam um teor de cinzas entre 4% e 8% (ACCIOLY, 1974). O teor de cinzas é inversamente proporcional à quantidade de matéria orgânica combustível presente no material lignocelulósico (SKOOG et al., 2006).

Conforme se vê na TABELA 1, para os materiais apresentados, o teor de cera varia de 0,3% no caso do linho, a 38% no caso da palha de arroz. As ceras encontradas em fibras foliares desempenham um papel essencial na proteção natural destas fibras contra fatores ambientais, como perda de água e ataques de microorganismos. Elas são compostas por substâncias hidrofóbicas, principalmente ácidos graxos, álcoois de cadeia longa e

outros lipídios, formando uma camada superficial nas fibras. No entanto, estas ceras representam um obstáculo significativo para a extração de celulose, pois criam uma barreira física e química que dificulta a penetração dos reagentes químicos no interior da fibra, reduzindo a eficiência dos tratamentos alcalinos e ácidos usados para remover lignina e hemicelulose (FORTUNATI *et al.*, 2013).

Os extrativos vegetais são compostos orgânicos variados, como terpenoides, ácidos graxos, flavonoides, esteroides e outros compostos aromáticos, que não fazem parte diretamente da parede celular lignocelulósica das plantas. Estes compostos são chamados de extrativos porque podem ser removidos com relativa facilidade através de métodos que utilizam água, solventes orgânicos neutros ou vaporização. A maior parte destes extrativos não se integra à estrutura lignocelulósica, mas pode ser separada desta porção da planta utilizando-se solventes orgânicos e água. Estes constituintes desempenham um papel fundamental em diversas características das plantas, sendo responsáveis por atributos como cor, sabor, odor e, especialmente, pela resistência natural ao apodrecimento e à degradação biológica (PIMENTEL, 2012). Segundo Morais et al. (2010), os extrativos totais chegam a 15% em algumas espécies tropicais, sendo que nas madeiras variam de 2% a 5%, representando materiais que não são componentes estruturais da parede celular das plantas. Os extrativos totais são a soma dos extrativos em etanol com os extrativos em etanol/tolueno. Quanto maior o valor dos extrativos totais, maior é a resistência natural da planta, que apodrece com maior dificuldade. Na TABELA 6 pode ser observado que os extrativos totais de diversas plantas variam entre 0,9% para a paina até 11,6% para a jacitara.

Beltran (2014) realizou a caracterização química das fibras lignocelulósicas de talos de casca de bananas, para medir os teores residuais de extrativos e lignina, seguindo as normas TAPPI 207 om-93 e TAPPI T222 om-98. O teor médio de extrativos solúveis nas fibras lignocelulósicas (1,24%) foi cerca de 40% menor do que o valor encontrado nos talos *in natura* (2,08%). Segundo o autor, esta redução pode ser explicada pelos processos de autoclavagem, maceração e lavagem com água quente, que, conforme indicado na literatura, facilitam a extração mais eficiente dos extrativos solúveis da biomassa vegetal. Durante estes processos, foi registrada uma perda de massa de 9,72%. Os teores de lignina não sofreram variações significativas, sendo de 16,90% nos talos *in natura* e 16,70% nas fibras lignocelulósicas, o que indica que a autoclavagem não foi suficiente para remover a lignina. A permanência da lignina na estrutura das fibras mantém sua resistência, já que

este componente conecta os principais constituintes da parede celular, como celulose, hemicelulose e pectina. A norma TAPPI T264 trata da obtenção de extrativos, sendo que os extrativos em etanol/tolueno solubilizam resinas, óleos, ceras e graxas.

Quanto à caracterização das fibras, a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, sigla de *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) é um método analítico empregado para a identificação e caracterização de grupos funcionais e ligações químicas em diversos materiais, sejam eles orgânicos ou inorgânicos. Este procedimento fundamenta-se na interação da radiação infravermelha com a matéria, possibilitando a detecção das vibrações moleculares correspondentes às ligações químicas presentes na amostra. O QUADRO 1 apresenta algumas frequências características para vibrações moleculares relacionadas à celulose, à lignina e à hemicelulose.

|   |                                     |                      | (continua)                   |
|---|-------------------------------------|----------------------|------------------------------|
|   | TIPO DE                             | FREQUÊNCIAS          |                              |
| GRUPO FUNCIONAL R   | VIBRAÇÃO                            | CARACTERÍSTICAS      | REFERÊNCIAS                  |
|   | MOLECULAR                           | (CM <sup>-1</sup> )  |                              |
|   |                                     |                      |                              |
| Acetil (-CO-CH <sub>3</sub> )                                     | v (C=O)                             | 1755-1735            |                              |
| Carboxílico (-CH <sub>2</sub> COOH)                               | v (COOH)                            | 1735-1705            |                              |
| Carboxilato (-CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup> )                  | v <sub>as</sub> (COO <sup>-</sup> ) | 1640-1590            |                              |
|   | $v_{s}$ (COO <sup>-</sup> )         | 1425-1390            | Klemm et al. (1998)          |
| Benzil $(-CH_2C_6H_5)$  | $\nu$ (C-H <sub>arom</sub> )        | 3100-3000            |                              |
| Difenilmetila $(-CH(C_6H_5)_2)$                                   | ν (C=C)                             | 1610-1600; 1510-1490 |                              |
| Trifenilmetila (-C(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ) | δ (C-C)                             | 705-700              |                              |
| Porção amorfa de celulose   | ν (C–H)                             | 2900                 | Ciolacu <i>et al.</i> (2010) |
| -   | ν (O-H)                             | 3334                 |                              |
| _   | δ (C-OH)                            | 13/1 1211            | Lonhoni et al                |
| _   | δ (C-CH)                            | 1541-1511            | (2018)                       |
| _   | v (C-O-C)                           | 1048                 | [ (2018)                     |
| -   | δ (CH <sub>2</sub> )                | 1424                 |                              |
| -   | ν (O-H)                             | 3800-3100            |                              |
| _   | ν (C-H)                             | 2850                 |                              |
| -   | δ (CH <sub>2</sub> )                | 1460                 | Aiousuim et al               |
| -   | δ (O-H)                             | 1320                 | Ajouguini $ei ai.$           |
| -   | δ <sub>a</sub> (C-O-C)              | 1160                 | (2018)                       |
| -   | v (CO e O-H)                        | 1037                 |                              |
| Ligações β-glicosídicas   | δ (C-O-C)                           | 897                  |                              |
| Porção amorfa   | v (C–O–C)                           | 900                  | Ciolacu et al. (2010)        |
|   | Lign                                | ina                  |                              |
|   | $\delta$ (C-H <sub>arom</sub> )     | 1650                 |                              |
| Anéis aromáticos  | ν (C=C)                             | 1540                 | Ajouguim <i>et al.</i>       |
|   | δ (C-H <sub>arom</sub> )            | 787                  | (2018)                       |
| Carboxílas presentes na   | v (C=O)                             | 1748                 |                              |
| _   | v (C=C)                             | 1641-1521            | Lenhani et al.               |
| Compostos aromáticos  | δ (CH <sub>2</sub> )                | 1460                 | (2018)                       |
| _   | δ (C-O-H)                           | 1413                 | 1                            |

QUADRO 1 - GRUPOS FUNCIONAIS DE CELULÓSICOS SUSCETÍVEIS À ESPECTROSCOPIA FTIR

|  |                      |                     | (conclusao)                  |  |
|--|----------------------|---------------------|------------------------------|--|
|  | TIPO DE              | FREQUÊŅCIAS         |                              |  |
| GRUPO FUNCIONAL R                                    | VIBRAÇÃO             | CARACTERÍSTICAS     | REFERÊNCIAS                  |  |
|  | MOLECULAR            | (CM <sup>-1</sup> ) |                              |  |
| A1 · · · / ·   | S (C O II)           | 1020                | Lenhani et al.               |  |
| Alcools primarios                                    | о (С-О-Н)            | 1239                | (2018)                       |  |
| —  | δ (C-H)              | 1460                | Duch and a Station           |  |
| Anel aromático                                       | v (C=C)              | 1598                | Duchemin e Staiger           |  |
| _  | ν (C-H)              | 2855                | (2009)                       |  |
|  | Hemicel              | ulose               |                              |  |
| Acetil e grupos uônicos                              | v (C=O)              | 1730                | Ajouguim et al.              |  |
| Anéis aromáticos                                     | v (C=C)              | 1540                | (2018)                       |  |
| Ligações de hidrogênio                               | ν (OH)               | 3100-3800           | Ciolacu et al. (2010)        |  |
| _  | v (C–O–C)            | 1048                | I ambani at al               |  |
| Compostos aromáticos                                 | δ (CH <sub>2</sub> ) | 1455                | Lenhani $et al.$             |  |
| _  | δ (C-O-H)            | 1239                | (2018)                       |  |
| Vibração das ligações de<br>hidrogênio em grupos -OH | v (OH)               | 3450                | Puglia <i>et al.</i> (2013a) |  |

QUADRO 1 - GRUPOS FUNCIONAIS DE CELULÓSICOS SUSCETÍVEIS À ESPECTROSCOPIA FTIR

FONTE: Adaptado de KLEMM et al. (1998, p. 185)

Os tipos de vibrações moleculares apresentados no quadro acima referem-se às vibrações de estiramento (*stretching*), onde os átomos se afastam ou se aproximam ao longo da ligação (v); vibrações assimétricas de estiramento (*asymmetric stretching*), onde a ligação estica de forma desigual (v<sub>as</sub>); vibrações simétricas de estiramento (*symmetric stretching*), onde as ligações se movem de forma equilibrada (v<sub>s</sub>); e vibrações de flexão (*bending*), onde os ângulos de ligação se alteram ( $\delta$ ).

De acordo com Klemm *et al.* (1998), o grupo acetil (-CO-CH<sub>3</sub>) apresenta um estiramento do grupo carbonila (C=O) entre 1755 e 1735 cm<sup>-1</sup>. Isto indica uma vibração característica da ligação dupla entre carbono e oxigênio. No grupo carboxílico (-CH<sub>2</sub>COOH), o estiramento do grupo ácido carboxílico (COOH) ocorre na faixa de 1735 a 1705 cm<sup>-1</sup>, enquanto no ânion carboxilato (-CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>), ocorrem estiramentos assimétricos e simétricos do COO<sup>-</sup>, entre 1640 e 1590 cm<sup>-1</sup> (vibração assimétrica) e entre 1425 e 1390 cm<sup>-1</sup> (vibração simétrica). Grupos como -CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> e -CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> envolvem sistemas aromáticos. Suas vibrações de estiramento de C-H<sub>arom</sub> aparecem entre 3100-3000 cm<sup>-1</sup>, enquanto os estiramentos das ligações C=C no anel aromático ocorrem de 1610 a 1600 cm<sup>-1</sup> e de 1510 a 1490 cm<sup>-1</sup>. A vibração de flexão ( $\delta$ ) do C-C é detectada entre 705 e 700 cm<sup>-1</sup>.

Sanlorenzi (2018) relatou que o espectro FTIR das fibras de capim-dos-pampas revelou bandas de absorção características de grupos químicos presentes em compostos lignocelulósicos, como celulose, hemicelulose e lignina. Uma ampla banda de absorção na região entre 3600 e 3100 cm<sup>-1</sup> foi atribuída à vibração de alongamento O-H e às ligações de hidrogênio dos grupos hidroxila, observadas também no presente estudo para todas as amostras. Também foram observadas absorções em 2925 e 2854 cm<sup>-1</sup>, correspondentes ao alongamento C-H com vibrações de CH e CH<sub>2</sub>, típicas de componentes de celulose e hemicelulose, para todas as amostras; a banda em 1743 cm<sup>-1</sup> foi associada à carbonila C=O. A vibração do ácido carboxílico na lignina ou do grupo éster na hemicelulose, assim como o pico em 1517 cm<sup>-1</sup>, foram atribuídos ao alongamento C=C do anel aromático da lignina. Além disto, observaram-se bandas em 1100 cm<sup>-1</sup>, relacionadas à vibração de C-O-C, e em 1060 e 1050 cm<sup>-1</sup>, referentes a C-OH, características da cadeia de celulose.

Leal (2018) analisou o espectro de infravermelho por Transformada de Fourier da fibra da paina, atribuindo as bandas observadas aos respectivos grupos funcionais. A banda entre 3100 e 3800 cm<sup>-1</sup> foi associada à vibração do grupo OH, indicando a presença de hemicelulose, típica de materiais fibrosos não tratados e que possuem ligações de hidrogênio. A banda em torno de 2900 cm<sup>-1</sup> foi atribuída ao estiramento das ligações -CH, presentes na porção amorfa da celulose. Além disto, um sinal em 1430 cm<sup>-1</sup>, correspondente às vibrações assimétricas de CH<sub>2</sub>, foi relacionado ao grau de cristalinidade da fibra, sendo que menores intensidades deste sinal indicam maior teor de material amorfo do material. Uma banda próxima a 1517 cm<sup>-1</sup>, correspondente à lignina, apresentou-se com menor intensidade, em comparação com o pico de hemicelulose. O sinal em torno de 900 cm<sup>-1</sup> foi associado ao estiramento das ligações C-O-C e  $\beta$ -glicosídicas, também relacionado à porção amorfa da fibra, sendo que sua intensidade está ligada ao aumento do teor de material amorfo da amostra.

Silva (2018), em sua pesquisa sobre fibras de jacitara, em comparação com fibras de algodão, por meio de espectroscopia FTIR, percebeu picos coincidentes, o que sugere características estruturais comuns entre os dois materiais. A área em torno de 1750 cm<sup>-1</sup> indicou a presença de grupos carbonila (C=O), enquanto bandas entre 3339 e 3564 cm<sup>-1</sup> foram atribuídas às interações entre grupos hidroxila, responsáveis por ligações intramoleculares e intermoleculares na cadeia de celulose. Estes resultados evidenciaram semelhanças na composição química das fibras analisadas e a presença de grupos funcionais típicos de polímeros naturais.

Outra forma de caracterizar as fibras é por meio da Análise Termogravimétrica (TGA, sigla para *Thermogravimetric Analysis*), um método analítico utilizado para avaliar alterações na massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo, sob condições

de atmosfera controlada. Esta técnica é aplicada na caracterização de propriedades térmicas e químicas de materiais, como sua estabilidade térmica, composição e padrões de decomposição.

Sanlorenzi (2018), ao estudar as fibras de capim-dos-pampas, constatou que a decomposição térmica apresentou uma perda inicial de massa entre 25 e 150 °C, atribuída à umidade superficial. A degradação mais significativa ocorreu entre 240 °C e 360 °C, com uma perda de 65% da massa total. A degradação completa aconteceu até 500 °C, resultando em um resíduo mineral. A alta estabilidade térmica foi associada ao elevado índice de cristalinidade (30,5%) e ao teor de lignina (20%) do material. O resíduo mineral de 25% encontrado por meio de TGA, segundo o autor, foi superior ao obtido na análise de cinzas (4,10%), devido à diferença nos métodos utilizados.

Leal (2018), na análise de TGA da paina *in natura*, observou dois estágios de degradação térmica: o primeiro, entre 50 e 100 °C, correspondente à vaporização da água presente na amostra, e o segundo, com pico de degradação entre 200 e 350 °C, relacionado à degradação da celulose e hemicelulose. A análise de TGA da fibra bruta mostrou um comportamento estável até 240 °C, com uma perda de massa entre 25 e 150 °C, conforme o autor, devido à umidade absorvida na superfície. A decomposição final da fibra, que ocorreu entre 360 e 500 °C, foi marcada pela pirólise da lignina e pela degradação quase completa da celulose.

#### 2.1.1 Fibras vegetais tratadas quimicamente

Fibras vegetais tratadas quimicamente apresentam propriedades aprimoradas devido à remoção seletiva de componentes, resultando em materiais com maior pureza, cristalinidade e compatibilidade com matrizes poliméricas.

Lopes *et al.* (2010) afirmaram terem observado remoção parcial da estrutura parenquimática de fibras de curauá submetidas à acetilação a 120 °C por 1 hora, apresentadas na FIGURA 2.

FIGURA 2 - MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DAS FIBRAS DE CURAUÁ: (A) NÃO TRATADAS, (B) ACETILADAS. AMPLIAÇÕES DE 400X



FONTE: LOPES et al. (2010)

A lignina é resistente a agentes oxidantes, mas é suscetível à hidrólise alcalina. Com a reação com NaOH ocorre o rompimento da ligação hidrogênio no grupo hidroxila (OH) presente na estrutura da fibra, o que aumenta a rugosidade superficial. Além disto, de acordo com Ajouguim *et al.* (2018), o tratamento alcalino provoca a conversão da celulose I em celulose II, devido ao ataque dos íons hidroxila (OH<sup>-</sup>) nos prótons H<sup>+</sup> da cadeia de celulose. A reação associada a esta transformação é a seguinte:

$$Celulose\_OH + NaOH \rightarrow Celulose\_O^-Na^+ + H_2O + H$$
(1)

A conversão da celulose tipo I em celulose tipo II pode não se concretizar em razão da presença de lignina e hemicelulose nas regiões intersticiais das microfibrilas (CZAIKOSKI, 2017). De acordo com Klemm *et al.* (2005), o mecanismo pelo qual o arranjo de cadeias paralelas da celulose I se converte na orientação antiparalela da celulose II, sem que ocorra uma dispersão intermediária das moléculas de celulose, ainda não é totalmente conhecido. No entanto, é possível observar a mudança dos picos relacionados à celulose, na FIGURA 3.

# FIGURA 3 - CURVAS DE DRX DAS MODIFICAÇÕES DA CELULOSE FORMADAS DURANTE A ALCALINIZAÇÃO



FONTE: Adaptado de KLEMM et al. (2005)

O efeito da reação com o NaOH é a extração de lignina, ceras e óleos que recobrem a superfície externa da parede celular da fibra; ocorre também a despolimerização da celulose amorfa e remoção de hemicelulose (KLOCK *et al.*, 2005; BELTRAMI *et al.*, 2014).

Leal *et al.* (2020) perceberam, para a fibra de paina *in natura*, o padrão de DRX com picos em  $2\theta = 22.8^{\circ}$  e  $2\theta = 16.5^{\circ}$ , relacionados à celulose I. O índice de cristalinidade foi de 25,4%, devido à presença de lignina e hemicelulose na superfície da fibra. Após diferentes tratamentos químicos, houve um aumento significativo no CrI, para valores entre 40,5% e 77,7%, dependendo do tratamento aplicado. Este aumento na cristalinidade das nanoceluloses pode ser atribuído à remoção de lignina, ceras e hemicelulose pelos tratamentos químicos aplicados, que desintegraram as regiões amorfas da celulose, resultando em uma maior organização cristalina, conforme os autores observaram nos difratogramas.

Ebissa et al. (2022) analisaram diferentes concentrações de NaOH em fibras de bambu *Yushina alpina*. Seus resultados de TGA são apresentados na FIGURA 4.

FIGURA 4 - ANÁLISE DE FIBRAS DE BAMBU *YUSHINA ALPINA* TRATADAS COM ÁLCALI EM VÁRIAS CONCENTRAÇÕES DE NAOH: (A) TGA, (B) DTG



FONTE: EBISSA et al. (2022)

A análise termogravimétrica das fibras de bambu *Yushina alpina* tratadas com álcali no trabalho de Ebissa *et al.* (2022) mostrou que a decomposição térmica ocorreu em quatro estágios: evaporação de umidade e decomposições de hemiceluloses, celulose e lignina. Durante o estágio de desidratação, a fibra tratada com 12% de NaOH apresentou uma perda de massa de 8,8%, inferior aos 20% observados com 6% de NaOH, indicando que concentrações mais altas de álcali reduziram a hidrofilicidade da fibra ao remover componentes sensíveis à umidade. Em concentrações de NaOH acima de 12%, a perda de massa aumentou, atingindo 17,5% com 18% de NaOH. A temperatura de decomposição máxima ( $T_{máx}$ ) foi de 355 °C para 6% de NaOH, aumentando para 368 °C com 12% e reduzindo para 353 °C com 18%. Os autores concluíram a partir da análise de DTG que 12% de NaOH otimizou a estabilidade térmica das fibras de bambu, sendo a concentração ótima para este tratamento.

Babu *et al.* (2020) investigaram o efeito de tratamentos com NaOH em fibras de *Phaseolus vulgaris*, por meio de imersão em uma solução de 5% de NaOH, com tempos de tratamento variando entre 15, 30, 45 e 60 minutos, cujos resultados de TGA são apresentados na FIGURA 5.



FONTE: BABU et al. (2020)

Os termogramas das fibras de *Phaseolus vulgaris in natura* e tratadas com álcali, com tempos de imersão variando entre 15 e 60 minutos, indicaram que os componentes das fibras naturais se degradaram em diferentes faixas de temperatura devido às variações em suas estruturas químicas. A primeira faixa de degradação, entre 30 e 100 °C, está relacionada à evaporação da umidade. O segundo estágio de degradação, entre 150 e 250 °C, reflete a perda de hemicelulose. As fibras tratadas com álcali demonstraram maior estabilidade térmica em comparação às não tratadas, com a degradação da lignina ocorrendo entre 230 e 300 °C. A temperatura de degradação da celulose das fibras tratadas aumentou de 322,1 °C (*in natura*) para 346,6 °C, o que indicou uma estabilidade térmica

#### 2.2 CELULOSE E NANOCELULOSE

A celulose, o polímero mais abundante no planeta, tem sido amplamente explorada pela nanociência para aplicações industriais, resultando na obtenção da nanocelulose. Este nanomaterial destaca-se por ser biodegradável, economicamente viável e de baixa toxicidade, além de possuir notáveis propriedades físico-mecânicas (QASIM *et al.*, 2021).

A celulose  $(C_6H_{10}O_6)_n$  pode ser extraída de diversas fontes, tais como plantas, algas, fungos, bactérias e tunicados, sendo estes os únicos animais conhecidos por secretála. A nanocelulose é um material caracterizado por possuir pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica, sendo utilizada como agente de reforço em compósitos (LOW *et al.*, 2021; ZINGE; KANDASUBRAMANIAN, 2020). Como alguns exemplos de materiais funcionais à base de nanocelulose têm-se hidrogéis avançados, compósitos biomiméticos, sensores biomoleculares, membranas para filtragem de água, materiais magnéticos, condutores de eletricidade, piezoelétricos, atuadores, com funções ópticas, etc. (GOLMOHAMMADI *et al.*, 2017; KONTTURI *et al.*, 2018).

A estrutura hierárquica da celulose de plantas pode ser observada na FIGURA 6, organizada em quatro níveis hierárquicos: moléculas, fibrilas elementares (formadas por cadeias de celulose), microfibrilas e macrofibrilas. A parede celular secundária das fibras vegetais é estruturada por um compósito formado por macrofibrilas de celulose, lignina e hemicelulose. As fibrilas elementares contêm regiões cristalinas e amorfas, sendo estas últimas mais suscetíveis à degradação em comparação com as regiões cristalinas, que apresentam ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila. A proporção entre as regiões amorfas e os nanocristais varia conforme a espécie vegetal e as condições em que a planta se desenvolveu (MICHELIN *et al.*, 2020; TAN *et al.*, 2019; ZWAWI, 2021).





FONTE: Adaptado de MICHELIN et al. (2020); TAN et al. (2019)

A celulose é o principal componente das fibras vegetais lignocelulósicas, desempenhando a função de reforço, enquanto a hemicelulose e a lignina atuam como

matriz. Além disso, podem estar presentes em menores quantidades pectina, substâncias graxas e compostos inorgânicos (LOW *et al.*, 2021; ZWAWI, 2021).

A celulose  $(C_6H_{10}O_6)_n$  é um homopolissacarídeo semicristalino, que a nível molecular é composta por unidades de  $\beta$ -D-glucopiranose, cuja união ocorre por ligações glicosídicas 1-4- $\beta$  com unidades alternadas de glucose rotacionada. A unidade de repetição do polímero celulose é a celobiose, que por sua vez, é composta por duas unidades de anidroglucose. Cada uma das unidades de anidroglucose possui seis átomos de carbono com três grupos hidroxila (sendo estes grupos situados nos átomos C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> e C<sub>6</sub>), o que confere à molécula de celulose um elevado grau de funcionalidade, entre 10000 e 15000. Devido à sua estrutura molecular, a celulose apresenta propriedades tais como hidrofilia, insolubilidade em água e em grande parte dos solventes orgânicos, quiralidade e degradabilidade (MICHELIN *et al.*, 2020; RESHMY *et al.*, 2021; TAN *et al.*, 2019; ZWAWI, 2021). A FIGURA 7 representa a estrutura da celulose.

#### FIGURA 7 - ESTRUTURA DA CELULOSE



FONTE: SAFIAN et al. (2022)

A lignina  $(C_9H_{10}O_2(OCH_3))_n$  é formada a partir da polimerização de desidrogenatos mediados por enzimas, e constituídos de três monômeros primários: pcumaril, coniferil e álcool sinapílico, que são fenilpropanóides, resultando em um polifenol amorfo. Sua rigidez deve-se à complexidade de sua estrutura química, de seu elevado peso molecular, polidispersidade e heterogeneidade de seus componentes, formando muitas ligações intermoleculares. A lignina, ao contrário de outros materiais lignocelulósicos, não se decompõe em açúcar (RESHMY *et al.*, 2021; SAFIAN *et al.*, 2022). Sua estrutura é representada na FIGURA 8.



FONTE: SAFIAN et al. (2022)

Hemicelulose  $(C_5H_8O_5)_n$  é um heteropolímero que consiste em um número menor de moléculas de glicose, em comparação com a celulose. Os principais grupos funcionais presentes na cadeia de hemicelulose são pentoses (arabinose e xilose), hexoses (glicose, manose e galactose), ácidos hexurônicos (ácido glucorônico), grupos acetil, além de pequenas quantidades de ramnose. Alguns destes grupos funcionais são exibidos na FIGURA 9. Manose é um monômero essencial da hemicelulose, e quanto à sua importância, é seguido por xilose, glicose, galactose e arabinose. A construção de monômeros pode envolver diversas fontes de matéria-prima, assim é categorizada conforme os seus resíduos de açúcar, xilanos e glucomanos, por exemplo. A hemicelulose não tem forma, possui estrutura ramificada, uma vez que não possui estrutura cristalina, como a celulose; seu grau de polimerização é menor que da celulose, entre 50 e 300. Age como compatibilizante, suportando microfibrilas, celulose e lignina, e atua como obstáculo físico, dificultando o acesso da celulase à celulose. A hemicelulose é hidrofílica, e tem maior potencialidade de ser dissolvida em água, geralmente em temperaturas acima de 180 °C. Os métodos de extração de hemicelulose mais empregados envolvem hidróxido de sódio ou peróxido de hidrogênio em temperaturas elevadas (RESHMY et al., 2021; SAFIAN et al., 2022; ZWAWI, 2021).


FONTE: SAFIAN et al. (2022)

A composição química das fibras vegetais varia conforme a espécie. Além disso, fatores como condições climáticas, idade da planta e o método utilizado para sua extração também influenciam sua constituição química (SHEN; SUN, 2021).

A nanocelulose extraída de plantas pode, de modo geral, ser categorizada em dois tipos: nanocristais de celulose, obtidos por hidrólise ácida, e celulose micro ou nanofibrilada, resultante da desintegração mecânica (KLEMM *et al.*, 2021; QASIM *et al.*, 2021).

As fibras de origem vegetal geralmente apresentam uma estrutura formada por microfibrilas de celulose organizadas em formato helicoidal dentro de uma matriz de lignina e hemicelulose. Esta estrutura helicoidal, que se encontra ao redor de um eixo oco, é fundamental para conferir resistência às fibras vegetais. O desenrolamento desta configuração helicoidal demanda uma quantidade significativa de energia, o que contribui para o aumento da resistência das fibras (ASRAFUZZAMAN; AMIN; HOQUE, 2021).

O processo de desintegração mecânica, por exemplo, demanda uma grande quantidade de energia devido à necessidade de repetidas passagens em equipamentos como homogeneizadores ou microfluidizadores. Para diminuir o consumo energético, diversas técnicas de pré-tratamento têm sido utilizadas (KEDZIOR *et al.*, 2020).

A celulose pode ocorrer em diferentes formas cristalinas, sendo a celulose I e a celulose II as mais comuns. A celulose I é a forma natural encontrada nas plantas, com uma estrutura cristalina bem organizada, o que contribui para a alta rigidez e resistência das fibras vegetais. Por outro lado, a celulose II surge a partir de processos como a mercerização ou regeneração, nos quais a estrutura da celulose I é modificada, resultando em uma forma mais estável, mas com menor rigidez e resistência mecânica. Assim, para

preservar a resistência das fibras, são preferidos tratamentos que mantenham a celulose I (NASCIMENTO, 2018). Desta forma, embora um tratamento químico mais brando das fibras torne o processo mais sustentável, é necessário assegurar que a celulose seja exposta para a desfibrilação mecânica e obtenção de nanocelulose em etapa posterior. Como os materiais lignocelulósicos são compostos por celulose, hemicelulose, lignina, entre outros, o ideal é chegar a um meio termo entre rigor do tratamento e desempenho do material. Sempre que possível, é preferível utilizar água, etanol, processos térmicos ou mecânicos para o tratamento das fibras vegetais destinadas à produção de nanocelulose em vez de reagentes que sejam agressivos ao meio ambiente (SATYANARAYANA; FLORES-SAHAGUN; BOWMAN, 2017).

Diversos métodos estão disponíveis para a extração de celulose a partir de materiais vegetais; o processo geralmente envolve três etapas fundamentais: pré-hidrólise, polpação e branqueamento. A pré-hidrólise é conduzida com o uso de ácidos minerais ou soluções alcalinas, com o objetivo de desestruturar a matriz celular da planta. Na etapa de polpação, a fibra é submetida a um cozimento em meio alcalino, geralmente com hidróxido de sódio (NaOH), para separar a celulose. O branqueamento, que constitui a fase final do processo, é destinado à obtenção de celulose purificada, e pode ser realizado com agentes como peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), clorito de sódio ou ozônio. Para aumentar a pureza da celulose extraída, pode-se recorrer à hidrólise com ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (CHOPRA; MANIKANIKA, 2021).

Os métodos de síntese utilizados influenciam não apenas a cristalinidade, mas também as dimensões das estruturas resultantes. No caso das CNF's, o diâmetro pode variar entre 6 e 100 nm, e o comprimento entre 200 e 1800 nm. Já as CNC's apresentam largura entre 5 e 25 nm e comprimento entre 90 e 400 nm. Além das diferenças dimensionais, essas nanoceluloses também se distinguem em termos de propriedades mecânicas; as CNF's são mais flexíveis e dúcteis, enquanto as CNC's apresentam maior rigidez e fragilidade (ZINGE; KANDASUBRAMANIAN, 2020).

No que diz respeito à obtenção de celulose, alguns exemplos de materiais utilizados para sua extração estão listados no QUADRO 2.

|                              | (contin   |  |                                    |                                  |
|------------------------------|---|--|------------------------------------|----------------------------------|
| MATERIAL                     | MÉTODO DE<br>EXTRAÇÃO   | TAMANHO<br>(NM)  | ÍNDICE DE<br>CRISTALINIDADE<br>(%) | REFERÊNCIA                       |
| Bagaço de cana-<br>de-açúcar | Ultrassonicação associada<br>a pré-tratamentos<br>mecanoquímicos (explosão<br>a vapor contínua;<br>tratamento hidrotérmico<br>com NaOH diluído;<br>branqueamento com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )                    | 20-40  | 51,1-73,6                          | Feng <i>et al.</i><br>(2018)     |
| Bagaço de cana-<br>de-açúcar | Autohidrólise de fibras <i>in</i><br><i>natura</i> ;<br>Autohidrólise com<br>tratamento alcalino<br>(NaOH/KOH);<br>Autohidrólise com<br>posterior uso de<br>catalisadores enzimáticos<br>( <i>Trichoderma reesei</i> ). | 10,8-7,92  | 33,31-52,68                        | Simplicio<br>(2017)              |
| Bambu                        | Hidrólise alcalina  | < 100  | _                                  | Santos e Matos<br>(2022)         |
| Capim-dos-<br>pampas         | Tratamento alcalino;<br>Branqueamento;<br>Tratamento mecânico   | < 100  | 23,7-30,9                          | Sanlorenzi<br>(2018)             |
| Casca de abacaxi             | Método químico;<br>Método enzimático;<br>Com ou sem tratamento<br>mecânico  | 75   | 24,2-29,2                          | Três (2022)                      |
| Casca de acácia-<br>negra    | Tratamento alcalino;<br>Branqueamento;<br>Ultrassom de alta<br>intensidade  | 9-28   | 52,2                               | Rodrigues<br>(2024)              |
| Casca de arroz               | Deslignificação alcalina em<br>baixa pressão;<br>Branqueamento;<br>Hidrólise ácida  | ação alcalina em<br>a pressão; 15-50 61<br>queamento; 61 |                                    | Islam <i>et al.</i><br>(2017)    |
| Casca de arroz               | Hidrólise ácida   | 10-20  | -                                  | Kargarzadeh et al. (2017)        |
| Casca de arroz               | Tratamento alcalino;<br>Tratamento mecânico;<br>Branqueamento   | 6000<br>(6 μm)   | 66,47-71,99                        | Sharma <i>et al</i> . (2018)     |
| Casca de banana              | Branqueamento;<br>Tratamento mecânico   | < 100  | 61,1-77,2                          | Harini <i>et al.</i><br>(2018)   |
| Casca de mandioca            | Hidrólise ácida e oxidação<br>catalítica  | 5-16   | 45,53                              | Czaikoski<br>(2017)              |
| Caule de tucum               | Hidrólise ácida e<br>tratamento mecânico  | < 70   | 43,95                              | Maurício<br>(2023)               |
| Fibras de sisal              | Tratamento alcalino;<br>Tratamento oxidativo;<br>Hidrólise acida com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | 30,9 ± 12,5  | 75 ± 1                             | Moran <i>et al.</i><br>(2007)    |
| Folhas de tabaco             | Pré-tratamento por<br>explosão a vapor;<br>Branqueamento;<br>Tratamento mecânico  | < 100  | 63,8-66,5                          | Tuzzin (2015)                    |
| Jacinto-de-água              | Homogeinização em alta pressão  | 19   | 71,5                               | Tanpichai <i>et al</i><br>(2023) |

QUADRO 2 - EXTRAÇÃO DE CELULOSE POR DIVERSOS AUTORES

|                                   |  |                            | (conclusa                          | ao)  |
|-----------------------------------|--|----------------------------|------------------------------------|--|
| MATERIAL                          | MÉTODO DE<br>EXTRAÇÃO  | TAMANHO<br>(NM)            | ÍNDICE DE<br>CRISTALINIDADE<br>(%) | REFERÊNCIA                                   |
| Jacitara                          | Tratamento alcalino;<br>Branqueamento;<br>Tratamento mecânico  | 8,12-23,39                 | 42,2-79,4                          | Silva (2018)                                 |
| Juta e Malva<br>(fibras mistas)   | Branqueamento;<br>Pós-branqueamento;<br>Mercerização;<br>Hidrólise ácida;<br>Centrifugação;<br>Sonicação;<br>Liofilização              | 32,34 ± 6,2                | 67,03                              | Cunha (2023)                                 |
| Madeira<br>Eucalyptus<br>globulus | Polpação Kraft   | 51 nm                      | _                                  | Nunes (2014)                                 |
| Mesocarpo de dendê                | Saponificação e<br>branqueamento   | < 100                      | 39-58                              | Kuana <i>et al.</i><br>(2015)                |
| Paina                             | Tratamento químico<br>(clorito de sódio);<br>Tratamento mecânico   | < 100                      | 67,6-88,9                          | Leal (2018);<br>Leal <i>et al.</i><br>(2020) |
| Phormium tenax                    | Tratamento alcalino;<br>Branqueamento;<br>Tratamento mecânico;<br>Tratamento prévio ou não<br>(Método enzimático;<br>Método oxidativo) | 3,89 ± 2,0 -<br>9,67 ± 3,1 | $75,15 \pm 4,6 - 83,60 \\ \pm 1,1$ | Di Giorgio <i>et al.</i><br>(2020)           |
| Phormium tenax                    | Pré-tratamento;<br>Hidrólise ácida   | 15                         | _                                  | Fortunati <i>et al.</i> (2013)               |

QUADRO 2 - EXTRAÇÃO DE CELULOSE POR DIVERSOS AUTORES

FONTE: O autor (2024)

Feng *et al.* (2018) apresentaram um método sustentável para a obtenção de CNF's a partir do bagaço de cana-de-açúcar, utilizando ultrassonicação associada a prétratamentos mecanoquímicos, como explosão a vapor contínua, tratamento hidrotérmico com NaOH diluído e branqueamento com peróxido de hidrogênio. De acordo com os autores, as fibras resultantes, analisadas em termos de morfologia e propriedades físicoquímicas, mostraram que a explosão a vapor foi eficaz na remoção da parede primária e materiais de ligação, facilitando a subsequente nanofibrilação. O processo utilizou poucos reagentes químicos, com baixo consumo energético, e produziu CNF's com diâmetros de 20 a 40 nm, alta razão de aspecto, estrutura semelhante a uma teia e boa estabilidade térmica.

Santos e Matos (2022) extraíram nanofibras de celulose de bambu. O colmo de bambu foi cortado em pedaços pequenos e triturado em um liquidificador industrial, e o pó resultante foi submetido a uma hidrólise alcalina para remoção da lignina. Posteriormente, o material foi tratado com ultrassom por 1 e 2 horas, gerando dois coloides distintos. A

análise de MET confirmou a formação de CNF's com diâmetros inferiores a 100 nm em ambas as amostras, evidenciando o potencial do colmo de bambu, um recurso renovável, para a produção de nanomateriais. Os autores concluíram que o tempo de extração não exerceu influência significativa sobre os tipos de fibras obtidas.

Três (2022) produziu farinha de casca de abacaxi e utilizou dois métodos principais para a extração de sua celulose: o método químico e o método enzimático. Em ambos os métodos, foram realizadas quatro variações em relação a tratamentos mecânicos: sem tratamento mecânico, homogeinizador, sonicador, e uma combinação de homogeinizador com sonicador. Estas variações permitiram a comparação dos efeitos de diferentes abordagens mecânicas sobre os dois métodos de tratamento. O processo de obtenção de nanofibras de celulose através de tratamento químico ocorreu em quatro etapas principais: tratamento alcalino 1, que utilizou KOH 5% sob agitação por 16 horas à temperatura ambiente, em seguida o tratamento deslignificante com NaClO2 1% a 70 °C por 1 hora; tratamento alcalino 2, que repetiu o uso de KOH 5% sob agitação por 16 horas à temperatura ambiente; por fim, no tratamento ácido, aplicou-se H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1% a 80 °C por 1 hora. O processo de obtenção de nanofibras de celulose por meio de tratamento enzimático ocorreu em duas etapas: tratamento alcalino com KOH 5% sob agitação por 16 horas à temperatura ambiente; em seguida, hidrólise enzimática, utilizando a enzima Pentopan<sup>®</sup> mono diluída em tampão pH 5,0, sob agitação a 150 rpm, por 24 horas a 45 °C. Segundo o autor, entre os métodos analisados, o tratamento enzimático com o uso de sonicador mostrou a melhor dispersão das fibras, um maior índice de cristalinidade e uma temperatura de degradação térmica mais elevada; o diâmetro médio destas nanofibras de celulose foi de 75 nm.

Moran *et al.* (2008) para extrair celulose de fibras de sisal realizaram dois procedimentos, sendo o primeiro com NaOH 0,1 M em etanol 50% a 45 °C por 3 horas, seguido por H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5% a 3%) em pH 11,5 a 45 °C por 3 horas para cada concentração. Posteriormente, foi utilizado NaOH 10% p/v e Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 1% p/v a 28 °C por 15 horas, com um tratamento final de HNO<sub>3</sub> 70% e ácido acético 80% a 120 °C por 15 minutos. As amostras foram lavadas com etanol 95%, água e novamente com etanol 95%, com secagem a 60 °C até a massa constante. No segundo procedimento, as fibras foram tratadas com NaClO<sub>2</sub> 0,7% p/v em pH 4 sob ebulição por 2 horas, seguido por tratamento com NaOH 17,5% p/v, lavagem e secagem a 60 °C até a massa constante. A produção de nanofibras foi realizada por hidrólise ácida com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 60% a 45 °C por 30 minutos. As fibras de celulose apresentaram diâmetro na escala nanométrica, com um valor médio de  $30,9 \pm 12,5$  nm. Os autores concluíram que o primeiro procedimento, embora mais complexo e demorado, é ambientalmente amigável por ser livre de cloro, enquanto o segundo procedimento gera fibras de melhor qualidade e distribuição mais uniforme, porém com maior impacto ambiental. O desafio é combinar a qualidade do primeiro com a sustentabilidade do segundo procedimento.

Kuana *et al.* (2015) extraíram nanofibras do mesocarpo de dendê, empregando dois processos químicos consecutivos: saponificação e branqueamento. O primeiro processo, a saponificação, utilizou uma solução de hidróxido de sódio a 2% durante 120 minutos. Na sequência, as fibras foram submetidas ao branqueamento com uma solução de peróxido de hidrogênio a 10% a 55 °C por 90 minutos, com o objetivo de remover a fração amorfa das fibras. Após estes tratamentos, as fibras foram neutralizadas e, posteriormente, secadas em estufa a 50 °C por um período de 24 horas. Os autores concluíram que o tratamento com peróxido de hidrogênio a 10% demonstrou ser eficaz na remoção da fração amorfa das fibras de dendê, resultando em nanofibras com diâmetros inferiores a 100 nm e elevada razão de aspecto (L/D), o que sugere uma grande capacidade de atuação como reforço em polímeros biodegradáveis.

Leal (2018), dentre três diferentes tratamentos químicos (clorito de sódio, hidróxido de sódio, e hidróxido de sódio com peróxido de hidrogênio) para extração da celulose de paina, optou pelo tratamento com clorito de sódio, por proporcionar maior branqueamento e o menor número *Kappa*. A nanocelulose de paina foi obtida por desfibrilação mecânica em moinho de pedras, utilizando 10 passes. As micrografias de MET confirmaram a obtenção de feixes de celulose em escala nanométrica.

Harini, Ramya e Sukumar (2018) submeteram a casca de banana a um processo de branqueamento com  $H_2O_2$ , para eliminar lignina e outras impurezas, resultando em microfibras de celulose parcialmente purificadas. Após esta etapa, as microfibras foram processadas em um moinho de bolas, onde o dimetilsulfóxido foi utilizado como solvente ou meio de dispersão para facilitar a redução adicional do tamanho das fibras. Em seguida, o material foi submetido à ultrassonicação, utilizando ondas ultrassônicas para dispersar as fibras e melhorar sua separação e homogeneidade. O material foi então lavado com água para remover os resíduos dos processos anteriores e, em seguida, foi secado. O produto final obtido foram nanofibras de celulose, após o processamento mecânico e químico,

demonstrando um procedimento eficaz para a produção dessas nanofibras a partir da casca de banana.

Singanusong *et al.* (2013) realizaram a extração de celulose da casca de banana, removendo gordura, proteínas e pigmentos presentes no material, e a compararam a uma celulose comercial. O processo de extração e branqueamento foi otimizado, utilizando 90% de etanol durante 16 horas para remover as gorduras, seguido de tratamento com solução de NaOH por 24 horas para eliminação de proteínas. Posteriormente, o material foi imerso em  $H_2O_2$  durante 3 horas para o branqueamento. Após estas etapas, a celulose da casca de banana foi submetida a uma lavagem e secagem a 60 °C por 10 horas. Segundo os autores, o material resultante apresentou um teor mais elevado de umidade, gordura, proteína e cinzas, maior atividade de água, além de um menor conteúdo de fibras e celulose em comparação com a celulose comercial.

Quanto à celulose extraída de árvores, esta pode ser obtida a partir da polpa de madeira, por meio do processo de polpação Kraft, que promove a degradação semiquímica da hemicelulose e lignina presentes na matriz. Este processo envolve o uso de NaOH e Na<sub>2</sub>S sob elevadas pressões e temperaturas (CHOPRA; MANIKANIKA, 2021).

De acordo com Nunes (2014), o número de passagens das nanofibras pelo homogeneizador exerce uma influência consistente. Ao aumentar para 15 passagens, a distribuição de tamanhos das nanofibras de celulose, obtidas de Madeira *Eucalyptus globulus* por meio de polpação Kraft, foi reduzida pela metade em comparação com 10 passagens. Este resultado foi coerente com o esperado, pois um tratamento de homogeneização mais intenso leva à formação de partículas menores.

A hidrólise ácida é reconhecida como um método eficaz para a obtenção de celulose nanocristalina, devido à sua capacidade de atacar preferencialmente as regiões amorfas da celulose natural, enquanto as áreas cristalinas, mais resistentes ao ácido, permanecem preservadas. Diversas abordagens têm sido utilizadas para essa produção, incluindo o uso de ácidos minerais, orgânicos e misturas ácidas, além das rotas oxidativas menos convencionais, como o emprego de persulfato de amônio, periodato de sódio, peróxido de hidrogênio e o agente TEMPO. Novos métodos, como o uso de líquidos iônicos, solventes eutéticos profundos (produtos das interações de ácidos orgânicos e açúcares por meio de ligações de hidrogênio e interações do tipo Van der Waals,) e a aplicação de água em condições subcríticas, estão sendo investigados para aprimorar estes processos. As CNC's resultantes destes métodos são geralmente classificadas como

altamente puras, com características dimensionais específicas, variando entre 100 e 200 nm de comprimento e 5 a 10 nm de diâmetro, e apresentando uma razão de aspecto que pode variar entre 15 e 30 (KEDZIOR *et al.*, 2020). No entanto, é importante ressaltar que a hidrólise ácida pode causar maiores impactos ambientais, sem necessariamente produzir elevados índices de cristalinidade, como se observa no QUADRO 2, para os exemplos da casca de abacaxi (CrI = 24,2-29,2%), casca de mandioca (CrI = 45,53%) e caule de tucum (CrI = 43,95%).

Quanto à aplicação de celulose ou nanocelulose como reforço de compósitos, a avaliação das propriedades físicas, químicas e mecânicas varia conforme o tipo de fonte de celulose utilizada, suas proporções e a matriz selecionada. Além disto, a metodologia de produção dos compósitos e os tratamentos aplicados influenciam os resultados, assim como características específicas de cada fibra, incluindo local de cultivo, condições climáticas, técnicas de cultivo e idade da planta (PRUNCU; GÜRGEN; ROQUE, 2021).

#### 2.3 PHORMIUM TENAX

*Phormium* é uma monocotiledônea classificada pelos nativos da Nova Zelândia em muitas variedades; contudo, os botânicos a subdividem apenas em *Phormium tenax* e *Phormium cookianum* (também denominada *Phormium colensoi*) (FIGURA 10), com base em diferenças morfológicas, especialmente nas flores e cápsulas de sementes (CRUTHERS *et al.*, 2006; NEWMAN *et al.*, 2005).



### FIGURA 10 - PHORMIUM (A) TENAX, (B) COOKIANUM

FONTE: Adaptado de LE; PICKERING (2015); AUCKLAND COUNCIL (2022)

A *Phormium tenax* é uma planta perene originária da Nova Zelândia, Chile e Argentina, cujas folhas têm largura variando de 6 a 15 cm e comprimento entre 1,6 e

4,3 m. É popularmente conhecida como *harakeke*, *Phormium tenax flax* ou linho neozelandês. As folhas crescem em aglomerados, formando um arranjo em leque, com as folhas mais jovens no centro e as mais antigas ao redor (DE ROSA *et al.*, 2011; SAMMARTINO; ARANGUREN; REBOREDO, 2010).

A *Phormium tenax* atingiu o seu auge como produto de exportação da Nova Zelândia durante a Primeira Guerra Mundial. No entanto, as exportações diminuíram antes da Segunda Guerra Mundial, e a última fábrica de processamento e decapagem das fibras foi fechada no início dos anos 1980. Consequentemente, depois disto, seu uso limitou-se ao artesanato (JAYARAMAN; HALLIWELL, 2009). De acordo com King e Vincent (1996), dificuldades resultantes da competição com fibras artificiais levaram ao declínio do interesse comercial pela *Phormium tenax*, motivando sua investigação para outras aplicações (FORTUNATI *et al.*, 2013).

Furtado *et al.* (2020) realizaram a caracterização química das fibras de *Phormium tenax* para reforço de compósitos de polipropileno, e os constituintes encontrados foram 44,27% de celulose, 13,2% de hemicelulose, 15,02% de lignina, 23,4% de extrativos totais e 4,11% de cinzas. As principais concentrações de nutrientes das folhas foram 72,2% de carbono e 22,5% de oxigênio.

A composição química das fibras de *Phormium tenax* varia conforme a localização nas folhas, como se observa na TABELA 2 (LE GUEN *et al.*, 2016).

|          | CELULOSE  | HEMICELULOSE | LIGNINA<br>(KLASON) | OUTROS |  |  |
|----------|---|--------------|---------------------|--------|--|--|
| Superior | 59,0  | 22,0         | 5,1                 | 10,0   |  |  |
| Central  | 57,5  | 22,4         | 5,7                 | 10,1   |  |  |
| Inferior | 55,6  | 22,6         | 7,6                 | 9,5    |  |  |
|          | $\mathbf{FONTE} \mathbf{I} = \mathbf{O} \mathbf{I} \mathbf{E} \mathbf{N} + \mathbf{I} \mathbf{I} \mathbf{O} \mathbf{O} \mathbf{I} \mathbf{O}$ |              |                     |        |  |  |

TABELA 2 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA (% EM PESO) DE FIBRAS DE *PHORMIUM TENAX* EM FUNÇÃO DA LOCALIZAÇÃO NA FOLHA

FONTE: LE GUEN et al. (2016)

A gramínea *Phormium tenax* é uma planta folhosa bastante resistente ao ataque de insetos, fungos e outros patógenos, devido ao seu alto teor de extrativos totais. Foi observado que a fibra de *Phormium tenax* exala um odor peculiar agradável quando cortada verde, o que pode explicar o seu uso medicinal em algumas ilhas (MEDINA; AGUIRRE JR.; CORREIA, 1947). Devido às propriedades medicinais da *Phormium tenax* (clareamento de pele, propriedades antienvelhecimento, antioxidantes), há patentes na literatura que exploram essas características, como a patente concedida em 2013 KR101229118 "*Phormium tenax – spun yarn and fabric with same*", que trata de fios e

tecidos feitos com 20 a 25% de fibras da *Phormium tenax*, 20 a 25% de rayon e 5 a 30% de algodão, materiais capazes de prevenir dermatites atópicas. A KR1018720100000 concedida em 2016, "*Novel compounds extracted from Phormium tenax, and cosmetic composition comprising same*", explora a planta em produtos cosméticos.

Furtado (2020) observou que as fibras de *Phormium tenax* verdes exalam um cheiro distinto de quando são processadas em temperaturas de fusão do polipropileno, durante a preparação de compósitos. Durante o aquecimento, provavelmente há liberação de extrativos da fibra que têm um odor diferente, igualmente agradável, do que é exalado quando a fibra verde é cortada.

A TABELA 7 apresenta características da *Phormium tenax* colhida em Quatro Barras/PR, em outubro de 2018. Pode ser observado que o teor de extrativos totais é de 23,4%, valor maior do que aqueles apresentados nas amostras de plantas da TABELA 3. É interessante notar que o valor dos extrativos em etanol (1,87%) é menor do que o de extrativos em etanol/tolueno (10,9%). A baixa hidrofobicidade da *Phormium tenax* colhida em outubro de 2018 (11%) indica que o material não possui um alto teor de graxas, óleos e ceras na sua superfície; além disto, o alto valor dos extrativos em etanol/tolueno pode sugerir que esta fibra possui um alto teor de resinas. Conforme comentado anteriormente, a extração em etano/tolueno solubiliza resinas, óleos, ceras e graxas.

| CARACTERÍSTICA               | %                   |
|------------------------------|---------------------|
| Lignina total                | 15,02               |
| Lignina insolúvel            | $13,40 \pm 0,4$     |
| Lignina solúvel              | $1,\!62 \pm 0,\!4$  |
| Extrativos totais            | $23,40 \pm 0,1$     |
| Extrativos em etanol         | $1,87\pm0,2$        |
| Extrativos em etanol/tolueno | $10,\!90 \pm 0,\!2$ |
| Cinzas                       | 4,11                |
| Extrativos em água           | 10,6                |
| Celulose                     | $44{,}27\pm1{,}0$   |
| Hidrofobicidade              | 11                  |

TABELA 3 - CARACTERÍSTICAS DA PHORMIUM TENAX COLHIDA EM OUTUBRO DE 2018

FONTE: FURTADO (2020)

A hidrofilicidade da *Phormium tenax* colhida em outubro de 2018 é de 89% e o material apresenta uma solubilidade em água relativamente alta (10,63%). Este valor é bem maior do que a solubilidade em etanol (1,87%). No entanto, fibras como a paina são altamente hidrofóbicas (97,6%), o que não é comum para as fibras vegetais, que em geral, são essencialmente hidrofilicas, tais como o sisal e a *Luffa cylindrica*, que apresentam uma hidrofobicidade de 0% (ANNUNCIADO, 2005).

De Rosa, Santulli e Sarasini (2010) reportaram um teor de lignina de 11,2% para uma amostra de *Phormium tenax* italiana e mostraram que o teor de celulose pode variar entre 45% a 72%. Di Giorgio *et al.* (2020) encontraram um teor de 46% de celulose para

uma outra amostra da mesma fibra, porém de origem argentina.

De Rosa, Santulli e Sarasini (2010) investigaram o desempenho mecânico de fibras técnicas de Phormium tenax, por meio de ensaios de tração e análises estatísticas de Weibull, para três diferentes comprimentos de fibras (20 mm, 30 mm e 40 mm), com 20 repetições para cada comprimento. O método de Weibull foi aplicado para analisar os dados dispersos de tração, utilizando uma função de distribuição cumulativa que leva em consideração a relação entre a resistência e o comprimento das fibras. Devido à irregularidade da seção transversal das fibras, assim como ocorre com outras fibras vegetais, o diâmetro foi medido em cinco pontos ao longo da fibra, utilizando um microscópio óptico, e calculada a média. Com isso, obteve-se a área aparente de cada fibra, assumindo uma seção transversal circular. Os valores médios de resistência de Weibull foram 776,65 MPa, 569,02 MPa e 469,19 MPa para fibras de 20 mm, 30 mm e 40 mm, respectivamente. Observou-se que a resistência à tração, assim como o módulo de Young, diminuiu à medida que o diâmetro da fibra aumentou. As propriedades mecânicas apresentaram grande dispersão devido à natureza das fibras, o que é considerado uma desvantagem. A variação no módulo de Young foi atribuída à microestrutura heterogênea da Phormium tenax e, possivelmente, aos danos ocorridos durante o processo de extração. Além disso, houve uma redução no alongamento à fratura e na resistência à tração conforme o comprimento da fibra aumentou, devido ao aumento do número de imperfeições em fibras mais longas. As fibras de Phormium tenax do trabalho de Rosa, Santulli e Sarasini (2010) exibiram comportamento frágil, conforme os autores analisaram a partir de micrografia de MEV.

A TABELA 4 apresenta as propriedades mecânicas (resistência à tração, módulo de Young e alongamento à fratura) de fibras de *Phormium tenax*, comparando-as com as de outras fibras foliares.

| FOLIARES                     |                  |                                  |                                |                              |  |
|------------------------------|------------------|----------------------------------|--------------------------------|------------------------------|--|
| FIBRA                        | DIÂMETRO<br>(MM) | RESISTÊNCIA<br>À TRAÇÃO<br>(MPA) | MÓDULO<br>DE<br>YOUNG<br>(GPA) | ALONGAMENTO<br>À FRATURA (%) | REFERÊNCIA                                   |
| Phormium<br>tenax<br>(20 mm) | 104,48±23,2      | 770,68±320,5                     | 23,89±9,<br>5                  | 5,04±0,8                     |  |
| Phormium<br>tenax<br>(30 mm) | 135,56±37,4      | 579,67±287,0                     | 27,22±1<br>0,5                 | 3,25±1,0                     | De Rosa,<br>Santulli e<br>Sarasini<br>(2010) |
| Phormium<br>tenax<br>(40 mm) | 120,39±26,4      | 465,96±214,7                     | 27,59±1<br>2,1                 | 2,26±0,2                     | (2010)                                       |
| Phormium<br>tenax*           | _                | 711 ± 61,1                       | -                              | _                            | Furtado <i>et al</i> . (2023)                |
| Phormium<br>tenax            | _                | 552                              | -                              | _                            | King e Vincent<br>(1996)                     |
| Abacaxi                      | 20 - 80          | 413 - 1627                       | 34,5 –<br>82,5                 | 1,6                          |  |
| Sisal                        | 50 - 200         | 486 - 640                        | 9,4 –<br>22,0                  | 3 – 7                        |  |
| Abacá                        | 122              | 756                              | 31,1                           | 2,9                          | De Rosa,                                     |
| Curauá                       | 66               | 913                              | 30                             | 3,9                          | Santulli e                                   |
| Henequén                     | 8-33             | $500 \pm 70$                     | $13,2 \pm 3,1$                 | 4,8 ± 1,1                    |  |
| Fique                        | 50 - 200         | 200                              | 8-12                           | 4-6                          |  |
| Banana                       | 50 - 250         | 760                              | 30,1                           | 2,7-3,5                      |  |

TABELA 4 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DE *PHOMIUM TENAX* E DE OUTRAS FIBRAS FOLIARES

FONTE: Adaptado DE ROSA; SANTULLI; SARASINI (2010)

A FIGURA 11 exibe a estrutura morfológica das fibras de *Phormium tenax*, que é constituída por uma parede espessa e lúmen central (DE ROSA; SANTULLI; SARASINI, 2010).

FIGURA 11 - MICROGRAFIAS DE SEÇÕES TRANSVERSAIS DE *PHORMIUM TENAX*: (A) FIBRAS ÚLTIMAS, (B) FIBRAS TÉCNICAS



FONTE: DE ROSA; SANTULLI; SARASINI (2010)

Na FIGURA 12 pode-se observar que os lúmens estão preenchidos com protoplasma (porção fluida do citoplasma, excluindo-se as organelas); a parede espessa é constituída de várias camadas de estrutura microfibrilar (microfibrilas ligadas por uma matriz de hemicelulose e lignina). O formato "*horseshoe*" provém da parte inferior da folha, enquanto o formato "*keyhole-like*" provém da parte superior.

FIGURA 12 - MICROGRAFIAS DE SEÇÕES TRANSVERSAIS DE FIBRAS TÍPICAS DE *PHORMIUM TENAX* COM OS FORMATOS: (A) "*HORSESHOE*", (B) "*KEYHOLE-LIKE*"



FONTE: DE ROSA; SANTULLI; SARASINI (2010)

Como se observa na FIGURA 13, as fibras de *Phormium tenax*, semelhantes a diversas outras fibras naturais, costumam apresentar uma seção transversal irregular e possuem formato poligonal (DE ROSA *et al.*, 2010).

FIGURA 13 - (A) MICROGRAFIA ÓPTICA MOSTRANDO A SEÇÃO TRANSVERSAL DE VÁRIAS FIBRAS DE *PHORMIUM TENAX*; (B, C) MICROGRAFIAS DE MEV DE FIBRAS DE *PHORMIUM TENAX* FRATURADAS POR TRAÇÃO



FONTE: DE ROSA et al. (2010)

A FIGURA 14 apresenta a morfologia da *Phormium tenax in natura*, em forma de serragem, do estudo de Furtado (2020). Na ampliação menor, é possível observar as paredes celulares desfiadas e o conjunto de fibras que formam os feixes. Na ampliação maior, as fibras individuais apresentaram uma estrutura linear, com curvaturas suaves e pequenas rugosidades, lembrando feixes arredondados que se achatam em direção às extremidades das folhas. Além disto, conforme relatado por Furtado (2020), os feixes de fibras curtas apresentaram superfícies onduladas e rugosas, com lúmens, fibras helicoidais e uma camada externa de material lignocelulósico hidrofóbico (o material apresentou hidrofobicidade de 11%), além de impurezas, o que contribui para a proteção das fibras e mantém sua coesão estrutural.

FIGURA 14 - MORFOLOGIA DA *PHORMIUM TENAX* EM FORMA DE SERRAGEM: (A) AMPLIAÇÃO DE 2 KX, (B) AMPLIAÇÃO DE 200 X



FONTE: FURTADO (2020a)

Furtado (2020) relatou que, na análise da composição química da *Phormium tenax* por meio de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS), foram identificados onze elementos, com o carbono (77,2%), e o oxigênio (22,5%), sendo os principais componentes não minerais essenciais responsáveis pela maior parte da massa da planta (não foi possível detectar o hidrogênio). Segundo o autor, os nutrientes presentes na fibra foram classificados em macronutrientes e micronutrientes. Entre os macronutrientes, o potássio, com teor de 0,1%, se destacou, enquanto cálcio, fósforo, enxofre e magnésio apareceram em baixas concentrações, sendo essenciais para a integridade estrutural da planta, conferindo-lhe resistência e sustentação. No grupo dos micronutrientes, Furtado (2020) mencionou que o ferro e o cloro regulam processos enzimáticos, enquanto o silício

favorece o crescimento das fibras. A presença de alumínio em baixa concentração sugere que o solo onde a planta foi cultivada possui acidez, o que pode comprometer a absorção de nutrientes e limitar o crescimento, ainda que a planta possa suportar níveis mais altos de alumínio. O autor explicou que cada um destes nutrientes desempenha funções específicas no metabolismo da planta: o fósforo auxilia na geração de energia e respiração celular; o potássio atua na ativação enzimática e na manutenção da turgidez celular, favorecendo o crescimento; o enxofre é fundamental para a síntese de proteínas e compostos orgânicos; o cálcio fortalece raízes, folhas e órgãos da planta; e o magnésio é essencial para a clorofila e o metabolismo energético. Todos estes nutrientes são fundamentais para a manutenção da resistência estrutural da *Phormium tenax*. Furtado (2020) ainda ressaltou que o ferro é indispensável para a síntese de clorofila e divisão celular, enquanto manganês e cloro controlam reações de fotossíntese e transpiração, o que sugere uma influência indireta nas propriedades mecânicas das fibras desta espécie vegetal.

Ao analisar as fibras *in natura* de *Phromium tenax* por meio de espectroscopia FTIR, Furtado (2020) constatou que alguns grupos funcionais característicos da celulose e hemicelulose estão presentes em determinadas bandas do infravermelho, como o grupo hidroxila (OH), observado entre as faixas de 3000 a 3500 cm<sup>-1</sup>; o autor atribuiu à presença deste grupo a explicação para os resultados de absorção de água pelas amostras.

Para o uso de fibras vegetais em pesquisas, é importante saber como as fibras vegetais foram colhidas e quais partes do vegetal foram utilizadas, além de saber distinguir entre características da planta e alterações ocorridas devido a tratamentos químicos anteriores à obtenção de amostras de CNF. Para o estudo de King e Vincent (1996), folhas recém-colhidas de *Phormium tenax* foram obtidas de uma planta isolada cultivada em jardim, cuja origem não foi identificada. Após a coleta, foram armazenadas em ambiente com 65% de umidade relativa e utilizadas dentro de um período de 8 horas. As amostras foram cuidadosamente seccionadas das folhas utilizando-se uma faca afiada, evitando-se as regiões da borda e a nervura central, que apresentava maior espessura.

Na FIGURA 15 observa-se uma seção da folha de *Phormium tenax* do trabalho de King e Vicent (1996). A superfície interna da folha (na parte superior da seção ilustrada) é espessa, lisa e possui um brilho externo, enquanto a superfície externa é de um tom verde mais claro e fosco. Imediatamente abaixo das células epidérmicas internas, encontram-se células de parênquima de grandes dimensões e desprovidas de cloroplastos. Em torno dos feixes vasculares e das fibras de esclerênquima associadas, há uma camada única de

células igualmente grandes e vazias, com diâmetro de aproximadamente 24 µm e parede celular de cerca de 6 µm de espessura, ocupando, assim, cerca de 44% de sua área transversal total. Abaixo da epiderme externa, as células do parênquima são menores e contêm cloroplastos. Na região central da lâmina, as células situadas entre as fibras são bastante grandes, de paredes finas, aparentando conter apenas um grande vacúolo.

FIGURA 15 - MICROGRAFIA DE LUZ DE UMA SEÇÃO DE PARTE DE UMA FOLHA DE *PHORMIUM TENAX.* OS FEIXES DE CÉLULAS DE ESCLERÊNQUIMA POSSUEM TECIDO VASCULAR PASSANDO PELO MEIO E SÃO CERCADOS POR CÉLULAS MAIORES, DE PAREDES FINAS



King e Vincent (1996) perceberam que as fibras de esclerênquima, mais especificamente as fibras liberianas, demonstraram ser as principais estruturas responsáveis pela sustentação de carga na folha. Estas fibras são constituídas por células fusiformes fortemente unidas, com diâmetro aproximado de 40 µm e paredes celulares com espessura entre 10 e 15 µm, apresentando comprimento de vários centímetros. A baixa sensibilidade da folha a entalhes indica que as fibras de esclerênquima encontram-se mecanicamente isoladas. Este isolamento é reforçado pela presença de uma camada de células grandes, que cria uma área de fraqueza na interface entre os tecidos estruturalmente distintos: o esclerênquima rígido e o parênquima mais flexível. Em geral, seria esperado observar uma transição no tamanho das células ou na espessura da parede celular para minimizar o risco de cisalhamento na superfície das fibras, no entanto, o comportamento observado é o

oposto disto. Esta característica pode justificar a facilidade com que as fibras são separadas do tecido adjacente durante a preparação para tecelagem ou produção de cordas.

A FIGURA 16 apresenta a seção transversal da folha do cultivar Paretaniwha de *Phormium tenax*, na qual são exibidos os seus principais tipos de tecido.

FIGURA 16 - SEÇÃO TRANSVERSAL EM MEV ATRAVÉS DA FOLHA DE *PHORMIUM TENAX* (PARETANIWHA). PRINCIPAIS TIPOS DE TECIDO: A, EPIDERME SUPERIOR; B, PARÊNQUIMA; C, PARÊNQUIMA LACUNOSO; D, FEIXE DE FIBRAS SUPERIOR; E, FEIXE DE FIBRAS INFERIOR; F, FEIXE VASCULAR; F1, XILEMA; F2, FLOEMA; G, FEIXE DE FIBRAS MENOR; H, EPIDERME INFERIOR; I, CÉLULAS DA BAINHA DO FEIXE DE FIBRAS



FONTE: KING (2003)

Outro cultivar de *Phormium tenax*, Makaweroa, é apresentado na FIGURA 17, onde é possível observar seus principais tecidos.



FIGURA 17 - SEÇÃO TRANSVERSAL EM MEV ATRAVÉS DA FOLHA DE *PHORMIUM TENAX* (MAKAWEROA). OS PRINCIPAIS TIPOS DE TECIDO ESTÃO IDENTIFICADOS COMO NA FIG. 16

FONTE: KING (2003)

Na FIGURA 18 podem ser vistos detalhes das figuras anteriores.

FIGURA 18 - (A) CÉLULAS DA BAINHA DO FEIXE DE FIBRAS EM MEV (I) DE *PHORMIUM TENAX* (PARETANIWHA). A ESPESSURA DA PAREDE CELULAR É DE APROXIMADAMENTE 1 μM. OS PRINCIPAIS TIPOS DE TECIDO ESTÃO IDENTIFICADOS COMO NA FIG. 28, (B) CÉLULAS DA BAINHA DO FEIXE DE FIBRAS EM MEV (I) DE *PHORMIUM TENAX* (MAKAWEROA). A ESPESSURA DA PAREDE CELULAR É DE APROXIMADAMENTE 0,5 μM. OS PRINCIPAIS TIPOS DE TECIDO ESTÃO IDENTIFICADOS COMO NA FIGURA 16



FONTE: KING (2003)

Na FIGURA 19 observam-se fibras do centro da folha, que se situam entre as fibras da parte distal e da parte proximal (basal) da folha, e que são maiores e de parede mais fina, constituída por fibrilas helicoidais; são feixes vasculares, por onde circulam os fluidos da planta. Na FIGURA 19(a), de acordo com De Rosa, Santulli e Sarasini (2010), observa-se sobre a superfície das fibras a presença de componentes ligninosos, não celulósicos e hidrofóbicos, tais como ceras ou gorduras, que atuam como uma camada de proteção e união das fibras; consequentemente isto enfraquece a interface entre as fibras e a matriz polimérica em compósitos.

FIGURA 19 - MICROGRAFIAS DE FIBRAS DE *PHORMIUM TENAX*, DE SEÇÃO: (A) LONGITUDINAL, (B) TRANSVERSAL



FONTE: DE ROSA; SANTULLI; SARASINI (2010)

Puglia *et al.* (2013a) realizaram tratamentos químicos em fibras de *Phormium tenax*; os três tratamentos aplicados foram com hidróxido de sódio (NaOH), 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES) e o tratamento sequencial, onde o silano foi aplicado após o tratamento com NaOH. Os espectros ATR-FTIR de fibras de *Phormium tenax*, tanto *in natura* quanto tratadas, são apresentados na FIGURA 20.



FONTE: PUGLIA et al. (2013a)

Para as fibras *in natura* de *Phormium tenax* do trabalho de Puglia *et al.* (2013a), o espectro apresentou uma banda em 3450 cm<sup>-1</sup>, associada à vibração de estiramento O-H. O pico em 1735 cm<sup>-1</sup> foi atribuído ao estiramento C=O dos grupos carbonila na hemicelulose. Nas fibras tratadas com álcali, observou-se a ausência dos picos característicos em 1730 cm<sup>-1</sup> (estiramento C=O na xilana) e 1251 cm<sup>-1</sup> (vibração de estiramento C-O), relacionados tanto à hemicelulose quanto à lignina. Este fenômeno já foi documentado na literatura, sendo característico do tratamento alcalino de materiais lignocelulósicos. Outro pico adicional é visível em 1650 cm<sup>-1</sup>, que foi atribuído à banda associada à lignina. A mudança na intensidade destas bandas sugere que o tratamento alcalino removeu lignina presente das fibras, como mostraram os resultados das polpas P1 e P2 tratadas com NaOH 15%.

As análises de TGA e DTG das fibras de *Phormium tenax*, estudadas por Puglia *et al*. (2013a) tratadas e *in natura*, são apresentadas na FIGURA 21.



FONTE: PUGLIA et al. (2013a)

O tratamento com solução alcalina do trabalho de Puglia et al. (2013a) resultou em uma leve redução da estabilidade térmica da fibra de *Phormium tenax*, enquanto o tratamento com organossilano (APTES) elevou consideravelmente essa estabilidade. A decomposição térmica das fibras in natura ocorreu em múltiplas etapas, refletindo a presença de diversos componentes que se decompõem em faixas de temperatura distintas. A perda inicial de massa foi atribuída à evaporação de umidade da superfície das fibras; as fibras tratadas com álcali demonstraram uma redução nessa perda, o que, segundo os autores, indica que o tratamento alcalino eliminou parcialmente moléculas adsorvidas, como ceras e gorduras. A água quimicamente adsorvida foi liberada em torno de 120 °C para todas as amostras analisadas. Os picos principais relacionam-se à decomposição da hemicelulose e da celulose. Em atmosfera inerte, a decomposição da celulose atingiu seu pico de degradação a 344 °C para a fibra in natura, enquanto a temperatura do pico máximo de degradação foi de 333 °C, 353 °C e 367 °C para as fibras tratadas com álcali, álcali-silano e silano, respectivamente, conforme evidenciado pela curva DTG. O "ombro" na curva DTG da fibra tratada com silano, observado abaixo de 320 °C, foi atribuído ao silano enxertado na superfície das fibras.

Fortunati *et al.* (2013) pré-trataram fibras de *Phormium tenax* com lavagem e secagem, seguidas de desparafinização em tolueno/etanol. A extração da celulose incluiu tratamentos com clorito de sódio, bissulfito de sódio, e NaOH, resultando na remoção da

lignina e obtenção de holocelulose, que foi, por fim, transformada em celulose pura, após secagem em estufa a 60 °C. Nanocristais de celulose (CNC) foram produzidos a partir de fibras de *Phormium tenax* tratadas por hidrólise com ácido sulfúrico a 64% por 30 minutos a 45 °C. Após a hidrólise, a reação foi interrompida com diluição e centrifugação, seguida de enxágue, diálise e sonicação para obtenção de cristais de dimensões coloidais. O rendimento final foi determinado em relação ao peso inicial das fibras. Fortunati *et al.* (2013) analisaram os padrões de WAXS dos nanocristais de celulose obtidos após a hidrólise, comparando-os com fibras de *Phormium tenax in natura*. Eles observaram que a remoção de componentes não celulósicos das fibras, por meio de tratamentos químicos, resultou em um aumento no índice de cristalinidade. A alcalinização das fibras vegetais modificou a topografia superficial e a estrutura cristalina das fibras, removendo lignina, hemicelulose e pectina, o que levou a um incremento na fração cristalina. A determinação precisa da cristalinidade, segundo os autores, exige o conhecimento da fração amorfa, mas é possível observar alterações na cristalinidade ao comparar os picos de difração na FIGURA 22.

FIGURA 22 - ANÁLISE DE WAXS DE FIBRAS DE *PHORMIUM TENAX* NÃO TRATADAS E HIDROLISADAS



FONTE: Adaptado de FORTUNATI et al. (2013)

Os difratogramas de fibras tratadas e não tratadas do estudo de Fortunati *et al.* (2013) mostraram três picos principais de reflexão em 15,7°, 22,7° e 34,6°, associados à estrutura cristalina da celulose I. Após os processos de branqueamento e hidrólise, os nanocristais de celulose exibiram picos mais nítidos e intensos, especialmente em 15,7° e

22,7°, além de novos picos em 20° e 12,7°, que indicaram um padrão típico de celulose II. As fibras de *Phormium tenax in natura* apresentavam regiões tanto cristalinas quanto amorfas, sendo as últimas removidas pelo tratamento químico.

Fortunati *et al.* (2013) também investigaram a estrutura química das fibras de *Phormium tenax* (*in natura*, pré-tratadas e hidrolisadas) por meio de FTIR-ATR, identificando picos-chave de absorbância. Os espectros indicaram que a ausência do pico a 1245 cm<sup>-1</sup> é um sinal da remoção bem-sucedida de hemiceluloses, enquanto o pico em 1426 cm<sup>-1</sup> é relacionado à flexão de grupos -CH<sub>2</sub>. Entre 1200 e 950 cm<sup>-1</sup>, os picos foram associados ao alongamento de grupos CO e vibrações assimétricas dos anéis de piranose. Um pico proeminente a 1022 cm<sup>-1</sup> foi atribuído à vibração do anel piranose, e o aumento na intensidade do pico em 1036 cm<sup>-1</sup> indicou maior presença de celulose. O pico em 896 cm<sup>-1</sup> revelou deformação glicosídica, típica das ligações  $\beta$ -glicosídicas entre unidades de anidroglucose. As bandas observadas pelos autores, incluindo uma fraca em 871 cm<sup>-1</sup>, confirmaram a presença de nanocristais de celulose e sugeriram que eles consistiam principalmente de celulose I, corroborado pelos seus estudos de Espalhamento de Raios-X de Grande Ângulo (WAXS).

## 2.3.1 Celulose e nanocelulose de Phormium tenax

A literatura mostra apenas o trabalho de Di Giorgio *et al.* (2020) sobre a preparação de celulose nanofibrilada de *Phormium tenax* após tratamento com álcali, álcali e peróxido de hidrogênio, álcali seguido de tratamento enzimático ou álcali seguido de oxidação com 2,2,6,6-N-oxil, 2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO). As fibras de *Phormium tenax* foram inicialmente lavadas para remover impurezas e ceras de sua superfície, cortadas em pedaços de 5 a 10 mm e tratadas em solução de NaOH 1 M a 80 °C por 2 horas com agitação. Após filtragem e lavagem, o processo foi repetido duas vezes. Para facilitar a separação das fibras, realizou-se branqueamento parcial com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3% sob agitação e, após novas filtragens e secagem, as fibras foram preparadas para a desfibrilação mecânica. A preparação de nanofibras de celulose (CNF) foi feita em três lotes, onde as fibras branqueadas foram refinadas em um moinho. Um dos lotes foi tratado enzimaticamente com endoglucanase, enquanto outro foi oxidado quimicamente com TEMPO. Em seguida, todos os lotes foram submetidos à desfibrilação mecânica, resultando em CNF, CNF-E (enzimático) e CNF-T (oxidativo). No tratamento enzimático,

uma suspensão de fibras refinadas (2% m/v) foi misturada com endoglucanase e tampão de acetato, resultando na quebra das cadeias de celulose. Após a reação a 50 °C por 120 minutos, a suspensão foi filtrada, neutralizada e armazenada a 4 °C antes da fibrilação. A oxidação mediada por TEMPO envolveu a adição de NaBr e NaClO à suspensão de fibras refinadas, ajustando o pH a 10 com NaOH. Após 2 horas de reação a 25 °C, o pH foi reduzido para 7 com HCl, e a suspensão foi filtrada e lavada até alcançar condutividade estável. O material foi armazenado a 4 °C antes de ser submetido ao processo final de desfibrilação.

Di Giorgio *et al.* (2020) relataram que, após o tratamento de branqueamento das fibras de *Phormium tenax*, houve um aumento significativo no teor de celulose, que passou de  $46,17 \pm 3,2\%$  para  $73,73 \pm 0,3\%$ , indicando que o processo removeu grande parte dos outros componentes, como lignina e hemicelulose. Em paralelo, o teor de lignina diminuiu substancialmente, de  $10,36 \pm 1,6\%$  para  $4,86 \pm 0,1\%$ , o que é esperado em processos de branqueamento, uma vez que a lignina é um dos principais componentes removidos, resultando em uma fibra mais pura. Quanto ao teor de cinzas, houve uma leve redução, de  $0,58 \pm 0,1\%$  para  $0,52 \pm 0,1\%$ , sugerindo uma pequena remoção de componentes minerais, ainda que esta diminuição tenha sido menos acentuada em comparação à lignina.

Di Giorgio *et al.* (2020) observaram nos espectros de FTIR de nanoceluloses de *Phormium tenax*, uma banda larga entre 3700 e 2900 cm<sup>-1</sup>, com um pico proeminente em 3330 cm<sup>-1</sup>, relacionado ao estiramento das ligações O-H, típicas de interações de hidrogênio em nível inter e intramolecular. Outro pico significativo foi observado em 2900 cm<sup>-1</sup>, associado ao estiramento das ligações C-H, enquanto o pico em 1635 cm<sup>-1</sup> indicou, segundo os autores, a flexão das ligações O-H devido à água absorvida. As bandas características da celulose foram identificadas por meio de sinais atribuídos ao movimento de "tesoura" em 1425 cm<sup>-1</sup>, de movimentos oscilatórios do grupo -CH<sub>2</sub> em 1334 e 1318 cm<sup>-1</sup>, de flexões e estiramentos de C-H em 1370 e 1206 cm<sup>-1</sup>, e de estiramentos de C-O em 1110, 1055, 1033 e 987 cm<sup>-1</sup>. Adicionalmente, picos característicos de lignina foram detectados, como as vibrações da ligação CH, o estiramento C=O e a deformação dos grupos -CH<sub>2</sub> e -CH<sub>3</sub> em 1593, 1506 e 1459 cm<sup>-1</sup>, com a presença de grupos p-hidroxifenil em 833 cm<sup>-1</sup>. Os picos em 1236 e 2900 cm<sup>-1</sup> também indicaram vibrações nas ligações que compõem a estrutura da hemicelulose. Estes dados confirmaram a presença de lignina e hemicelulose nas CNF's, demonstrando que o tratamento de

branqueamento com  $H_2O_2$  não conseguiu remover completamente estes componentes das fibras de *Phormium tenax*.

Os índices de cristalinidade determinados no estudo de Di Giorgio *et al.* (2020) foram de 75,15  $\pm$  4,6%, 86,60  $\pm$  1,1% e 78,44  $\pm$  0,6% para CNF, CNF-E e CNF-T, respectivamente. O potencial zeta foi de -0,7  $\pm$  0,3 mV, -0,1  $\pm$  0,1 mV e -50,7  $\pm$  2,4 mV, para CNF, CNF-E e CNF-T, respectivamente. Para todas as técnicas houve pré-tratamento álcali das fibras e branqueamento, ao que os autores atribuem a ineficiência na obtenção de CNC de *Phormium tenax*.

A literatura não mostra mais nenhum trabalho sobre a obtenção de CNF de *Phormium Tenax*, no entanto, a planta foi usada para outras finalidades. A patente KR102020040095789, publicada em 2004, intitulada "Fiber using *Phormium tenax as main material and manufacturing method thereof with leaf fiber*," descreve um método para a fabricação de fibras de *Phormium tenax* voltado para artesanato, papel coreano e caixas de papel. Já a patente KR1020140036916, de 2014, "*Manufacture of feed using* Phormium tenax *and composition thereof*," aborda a adição de açúcar para irrigar a planta, visando obter seu melhor desempenho. O pedido de patente MX2021006890 publicado em 2021 "*Obtención de fibras de celulose, fibras de carbono y fibras de grafito a partir de la planta Formio (Phormium tenax)*", mostra o tratamento da fibra com NaOH para a extração de fibras de celulose, seguida de pirólise a 150-500 °C para a produção de fibras de carbono e nova pirólise a 1000-3000 °C para a obtenção de grafite, material para uso em compósitos.

Fortunati *et al.* (2013) extraíram CNC de fibras de *Phormium tenax*. O prétratamento consistiu na remoção de cera em uma mistura de tolueno/etanol (2:1) por 6 horas. Após serem lavadas e secadas, as fibras foram tratadas com clorito de sódio (NaClO<sub>2</sub>) a 0,7% (peso/volume). As fibras em proporção de licor 1:50 foram fervidas por 2 horas, sendo o pH da solução reduzido para aproximadamente 4, para branqueamento por meio de ácido acético. Em seguida foi realizado tratamento com uma solução de bissulfato de sódio a 5% (peso/volume), sendo obtida a holocelulose ( $\alpha$ -celulose + hemicelulose), com gradual remoção de lignina. A holocelulose foi tratada com solução de NaOH a 17,5% (peso/volume), filtrada e lavada com água destilada, e a celulose obtida foi secada a 60 °C em forno a vácuo até obter-se o peso constante. A suspensão de CNC foi então preparada a partir de fibras de *Phormium tenax* tratadas em hidrólise ácida com ácido sulfúrico a 64% (peso/volume) a 45 °C durante 30 minutos com agitação vigorosa, seguida da metodologia de Cranston e Gray (2006). A suspensão foi centrifugada a 4500 rpm durante 20 minutos para remover água e ácido. O precipitado foi enxaguado, recentrifugado e mantido em água desionizada por cinco dias a fim de se atingir pH neutro constante. A suspensão foi sonicada durante resfriamento em banho de gelo para gerar cristais de celulose com dimensões coloidais. Obtiveram-se nanocristais de celulose com estrutura acicular, com comprimento entre 100 e 200 nm e largura de 15 nm.

Paniz (2021) obteve CNC a partir de *Phormium tenax*, por meio de hidrólise alcalina, branqueamento e sonicação, sendo o seu teor igual a  $62,34 \pm 5,6\%$ , e o teor de hemicelulose igual a  $12,89 \pm 5,1\%$ . Removeram-se mais de 75% do teor lignina e 30% dos extrativos totais. O autor sugeriu repetir as etapas do tratamento álcali e do branqueamento, a fim de obter uma polpa mais pura.

#### 2.4 POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO

O ponto de partida para a produção do poliacetato de vinila é o monômero acetato de vinila (FIGURA 23). Este monômero contém uma ligação dupla carbono-carbono (C=C) que é essencial para a reação de polimerização. A polimerização começa com a etapa de iniciação, onde um iniciador (que pode ser um peróxido ou outro composto que forme radicais livres) é utilizado para gerar radicais livres. Estes radicais são altamente reativos e podem atacar a ligação dupla do monômero de acetato de vinila, gerando um novo radical que inicia o crescimento da cadeia polimérica. Na etapa de propagação, o radical livre formado no passo anterior adiciona sucessivamente mais monômeros de acetato de vinila à cadeia, quebrando a ligação dupla de cada monômero e formando uma nova ligação simples, alongando a cadeia do polímero. O término da reação pode ocorrer de várias maneiras, incluindo recombinação de dois radicais livres ou transferência de cadeia, onde o radical é transferido para outra molécula, terminando a polimerização (ODIAN, 2004). A reação libera 88 kJ/mol de calor e a velocidade do processo é influenciada pelas impurezas no acetato de vinila, as quais atuam como inibidores da polimerização (FRIEDRICH; ZAIKOV; HAGHI, 2020, p. 285).



De acordo com Friedrich, Zaikov e Haghi (2020, p. 286), a existência de um carbono terciário na estrutura do acetato de vinila possibilita a geração de um produto ramificado quando submetido a altas temperaturas e altos níveis de conversão. Este processo de ramificação pode ocorrer no carbono do grupo vinil ou na parte restante do grupo acetato.



O poli(acetato de vinila) pode ser sintetizado tanto como homopolímero quanto como copolímero e pode ser disponibilizado em forma de resina ou emulsão, fatores que influenciam diretamente seu custo e aplicação (MESQUITA, 2002).

Dentre as técnicas de polimerização, em massa, solução, suspensão e emulsão, a polimerização em emulsão se destaca, pois utiliza a água como solvente; o polímero final pode ser usado em emulsão, como no caso de adesivos; o polímero formado apresenta características interessantes, como baixa polidispersão e alto peso molecular. Na polimerização em emulsão o monômero é emulsificado em água com o auxílio de surfactantes e a polimerização ocorre em micelas, que são pequenas gotículas de monômero estabilizadas pelo surfactante. A polimerização em emulsão geralmente ocorre mais rapidamente devido à alta área de superfície das micelas e também apresenta eficiência na transferência de calor, já que a água na emulsão ajuda a dissipar o calor (MANO, 1999; ODIAN, 2004).

As propriedades do poli(acetato de vinila) variam conforme sua massa molecular. Em massas moleculares mais baixas, o PVAc é macio e possui uma textura resinosa, enquanto, com o aumento da massa molecular, ele se torna mais rígido e quebradiço. Suas características típicas incluem índice de refração de 1,467 (nD<sub>20</sub>), densidade de 1,191 g/cm<sup>3</sup> a 20 °C, calor específico de 1,63 J/gK, resistência à ruptura variando entre 0,1 e 0,34 Pa, e temperatura de amolecimento entre 44 e 86 °C. O PVAc é transparente, incolor e insolúvel em água, mas na presença de um agente emulsificante, o PVAc torna-se disperso em meio aquoso. O PVAc é amplamente utilizado como constituinte de adesivos, plásticos, revestimentos e massas de ligação, além de servir como matéria-prima para a produção de poli(álcool vinílico) (FRIEDRICH; ZAIKOV; HAGHI; 2020).

A adesividade representa uma das principais características do PVAc, amplamente utilizado na produção de tintas, colas, adesivos, gomas de mascar, além de aplicações nas indústrias têxtil e de papel (MARK, 2003).

Na polimerização em emulsão, persulfatos são frequentemente utilizados como iniciadores em temperaturas entre 60 e 95 °C, pois geram cadeias com grupos carregados, contribuindo para a estabilidade das partículas. Para reações a temperaturas mais baixas, são empregados sistemas redox. A estabilidade coloidal é mantida com surfactantes aniônicos, como o dodecil sulfato de sódio; entretanto, em aplicações que necessitam de partículas com carga positiva, utilizam-se surfactantes e iniciadores catiônicos, sem alterar o processo básico de polimerização. Conforme se observa na FIGURA 25, há 3 intervalos na polimerização em emulsão. Durante a polimerização, as partículas nucleiam e estabilizam-se no Intervalo I. No Intervalo II, ocorre polimerização constante com gotículas de monômero. No Intervalo III, as gotículas somem e a polimerização diminui com o consumo do monômero (LOVELL; SCHORK, 2020).



FIGURA 25 - OS TRÊS INTERVALOS DA POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO

FONTE: Adaptado de LOVELL; SCHORK (2020)

De acordo com a teoria, no Intervalo III (fase de terminação) da polimerização em emulsão, o número de partículas permanece constante, mas a concentração de monômero diminui gradualmente, resultando em uma redução constante na taxa de polimerização. O efeito gel, relacionado ao aumento de viscosidade do meio reacional, que reduz a mobilidade das cadeias em crescimento, reduzindo desta forma as reações de terminação, pode ocorrer (MACHADO; LIMA; PINTO, 2007). De acordo com a teoria, o efeito gel continua no Intervalo III da fase de terminação, aumentando o número de radicais por partícula e acelerando a polimerização, o que favorece o alcance de conversão final próxima a 100% (CHERN, 2006; ODIAN, 2004).

O efeito gel ocorre tipicamente quando as conversões de monômero atingem a faixa de 20 a 40% e está relacionado ao aumento de viscosidade no meio reacional. A mobilidade das cadeias em crescimento é fortemente reduzida pela alta viscosidade, de forma que a velocidade de terminação cai drasticamente, resultando numa autoaceleração da polimerização. Este fenômeno afeta fortemente as propriedades finais do polímero e conduz à produção de resinas com larga distribuição de massas molares; pode causar também a elevação brusca de temperatura no reator (MACHADO; LIMA; PINTO, 2007).

De acordo com Lovell e Schork (2020), a estabilidade eletrostática em dispersões coloidais contrabalança a atração de van der Waals com cargas de surfactantes, formando uma dupla camada elétrica. A FIGURA 26 mostra duas partículas coloidais com camadas de cargas ao redor, representando forças eletrostáticas que contribuem para a estabilidade coloidal.

FIGURA 26 - ESTABILIZAÇÃO COLOIDAL ELETROSTÁTICA DEVIDO A MOLÉCULAS DE SURFACTANTE IÔNICO ADSORVIDAS (ANIÔNICO): (A) DUAS PARTÍCULAS COLOIDAIS COM CAMADAS DE CARGAS AO REDOR, (B) GRÁFICO DE ENERGIA POTENCIAL V(H) EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA H ENTRE PARTÍCULAS



FONTE: Adaptado de LOVELL; SCHORK (2020)

O mínimo primário é um ponto de energia potencial entre partículas coloidais onde a atração é intensa, resultando em agregação irreversível, comprometendo a estabilidade coloidal. Neste ponto, as partículas estão fortemente unidas devido à baixa energia de interação. Por outro lado, o mínimo secundário é um ponto onde a atração é mais fraca e reversível, permitindo a formação de agregados temporários que preservam a dispersão no sistema e podem ser desfeitos facilmente. O pico  $V_{max}$  representa uma barreira de repulsão, que impede a aproximação das partículas, proporcionando estabilidade ao sistema coloidal (LOVELL; SCHORK, 2020).

A FIGURA 27 representa os intervalos de polimerização em emulsão, onde se observa que a taxa de polimerização é crescente e de menor duração no primeiro intervalo, praticamente constante no segundo intervalo e com duração intermediária, e decrescente e de maior duração no terceiro intervalo (NASCIMENTO, 2021).



FONTE: NASCIMENTO (2021)

De acordo com Yamak (2013), as equações a seguir descrevem os processos mencionados nos intervalos.

Na fase de iniciação, o iniciador sofre decomposição, resultando na formação de radicais livres primários. Estes radicais, por sua vez, catalisam a conversão do monômero em um radical em crescimento. No método mais amplamente utilizado, onde a reação de polimerização é iniciada termicamente, ocorre a dissociação homolítica de uma ligação simples do iniciador, gerando um par de radicais livres (R•), como ilustrado a seguir:

$$I \xrightarrow{k_d} 2R \bullet$$
 (2)

onde  $k_d$  denota a constante de velocidade de dissociação do iniciador. A velocidade de dissociação ( $R_d$ ) do iniciador pode ser expressa por:

$$R_d = 2f k_d [I] \tag{3}$$

onde *f* representa a eficiência e *[I]* a concentração do iniciador, respectivamente. O fator 2 é atribuído à geração de dois radicais livres para cada molécula de iniciador.

Os radicais livres resultantes da etapa de iniciação interagem com a primeira molécula de monômero (M), dando início à formação da cadeia polimérica, o que pode ser descrito por:

$$R \bullet + M \xrightarrow{k_i} RM \bullet \tag{4}$$

onde  $k_i$  se relaciona à constante de velocidade de iniciação.

A taxa de iniciação  $(R_i)$  é equivalente à velocidade de dissociação do iniciador, assim:

$$R_i = 2f k_d [I] \tag{5}$$

Durante a fase de propagação, muitas moléculas de monômero (n) são incorporadas aos centros ativos (RM•), promovendo assim o alongamento da cadeia polimérica, conforme representado por:

$$RM \bullet + nM \bullet \xrightarrow{k_p} P_{n+1} \tag{6}$$

sendo  $k_p$  a constante da taxa de propagação.

A taxa de polimerização  $(R_p)$  é dada por:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_i [R \bullet][M] + k_p [M \bullet][M]$$
<sup>(7)</sup>

onde  $[R \bullet]$ , [M] e  $[M \bullet]$  denotam a concentração dos radicais livres primários, a concentração do monômero e a concentração total de cada tamanho de radicais de cadeia, respectivamente.

Em contraste com o consumo significativo de monômeros durante a fase de propagação, o consumo durante a iniciação é substancialmente menor. Portanto, a taxa de polimerização pode ser simplificada da seguinte maneira:

$$R_p = k_p [M \bullet][M] \tag{8}$$

Durante a fase de terminação, existem dois principais mecanismos que encerram o crescimento da cadeia polimérica: a recombinação e a desproporção. Na recombinação, duas cadeias em crescimento ( $Pn \cdot e Pm \cdot$ ) se combinam para formar uma única molécula de polímero, como ilustrado a seguir:

$$P_n \bullet + P_m \bullet \xrightarrow{\kappa_{tc}} P_{n+m} \tag{9}$$

sendo  $k_{tc}$  a constante de velocidade para a terminação por recombinação.

No mecanismo de desproporção, uma das cadeias em crescimento transfere um átomo de hidrogênio para outra cadeia, deixando-a com um grupo final insaturado. Este processo resulta em uma molécula polimérica saturada e outra insaturada.

$$P_n \bullet + P_m \bullet \xrightarrow{k_{td}} P_n + P_m \tag{10}$$

sendo  $k_{td}$  a constante de velocidade para a terminação por desproporção.

Além destes dois mecanismos de terminação, também pode ocorrer a transferência de cadeia, onde um átomo é transferido para constituintes da mistura, ou a adição de substâncias como inibidores ou retardadores, que geram um novo radical sem capacidade de continuar a propagação da cadeia.

$$P_n \bullet + T - A \longrightarrow P_n T + A \bullet \tag{11}$$

onde T-A é o agente de transferência de cadeia (que pode ser qualquer uma das seguintes substâncias: iniciador, polímero, monômero, impurezas, solventes, aditivos) e A• é o novo radical formado.

Na cinética de polimerização, a equação de estado estacionário expressa a igualdade entre a taxa de formação de radicais livres e sua taxa de desaparecimento, representada por:

$$R_i = R_t = -\frac{d[R \bullet]}{dt} = 2k_t [M \bullet]^2$$
(12)

Rearranjando-se a equação (12), tem-se:

$$[M \bullet] = \left(\frac{R_i}{2k_t}\right)^{1/2} \tag{13}$$

Combinando-se a equação (13) com a equação (8), pode-obter a taxa de polimerização  $(R_p)$ , dada por:

$$R_p = k_p \left[ M \right] \left( \frac{R_i}{2k_t} \right)^{1/2} \tag{14}$$

Observa-se ao rearranjar a equação (14) com a equação (5) que a taxa de polimerização é influenciada pela raiz quadrada da concentração do iniciador:

$$R_p = k_p \left[ M \right] \left( \frac{f \, k_d \left[ I \right]}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{15}$$

No caso de monômeros que são relativamente insolúveis em água, como estireno e butadieno, a taxa de polimerização pode ser determinada usando a seguinte equação:

$$R_p = k_p [M]_p (nN_p / N_A)$$
<sup>(16)</sup>

onde  $k_p$ ,  $[M]_p$ ,  $n \in N_A$  representam, respectivamente, a constante da taxa de propagação, a concentração de monômero nas partículas, o número médio de radicais livres por partícula e o número de Avogadro.

A polimerização em emulsão oferece várias vantagens em relação a outros métodos, destacando-se a elevada capacidade calorífica da água, que favorece as reações químicas envolvidas, além da possibilidade de produzir polímeros com altos pesos moleculares, o que melhora suas propriedades. Ressaltando que esta técnica também traz benefícios econômicos e ambientais, como a geração reduzida de resíduos voláteis, devido à rápida conversão do monômero, e a eliminação da necessidade de solventes (BRUYN, 1999).

A polimerização em emulsão pode ser realizada de forma contínua, semicontínua ou descontínua, dependendo da maneira como os reagentes são introduzidos. No processo contínuo, tanto os componentes são adicionados quanto o látex produzido é retirado de maneira contínua. No processo semicontínuo (ou semibatelada), alguns componentes são adicionados de forma contínua. Já no processo descontínuo, comumente utilizado para produção em pequena escala, todos os reagentes são introduzidos no início, e a polimerização ocorre em um sistema fechado, onde a temperatura é controlada (GOSSLER, 2020).

Em emulsões convencionais o tamanho das gotículas varia de 10 a 100 µm, enquanto em miniemulsões, também conhecidas como nanoemulsões, as gotículas possuem dimensões nanométricas. É importante ressaltar que miniemulsões são distintas das microemulsões, que também têm dimensões nanométricas variando de 1 a 100 nm. Microemulsões são estáveis termodinamicamente e ocorrem espontaneamente, sem necessidade de energia externa. Emulsões Pickering constituem outra categoria, onde partículas sólidas (chamadas de estabilizadores Pickering) são utilizadas para estabilizar a interface óleo-água por adsorção. Essas partículas não precisam ser anfifilicas, mas necessitam de molhabilidade parcial em ambas as fases. Celuloses nanofibriladas têm sido usadas como estabilizadores Pickering; devido à sua geometria não esférica, podem formar redes na interface ou na fase contínua, permitindo o uso de concentrações menores destes componentes (KEDZIOR *et al.*, 2020). Uma alternativa para produção de compósitos e nanocompósitos poliméricos se dá pela polimerização do monômero em emulsão na presença de uma suspensão de celulose (CARVALHO; TROVATTI; CASALE, 2018).

# 2.5 COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS COM MATERIAIS NATURAIS

#### 2.5.1 Compósitos e nanocompósitos produzidos por polimerização em emulsão

No estudo de Nozaki e Lona (2021), foram comparados compósitos reforçados com nanocristais de celulose (CNC) ou celulose microfibrilada (MFC), obtidos através de polimerização em emulsão e por mistura simples. Avaliaram-se a resistência mecânica, permeabilidade de vapor d'água e degradação térmica dos materiais. Os resultados mostraram que o compósito PVAc/CNC produzido via emulsão apresentou uma resistência à tração 20 vezes maior em relação aos outros compósitos, cujos valores foram similares entre si. Todos os compósitos demonstraram maior permeabilidade de vapor d'água comparado ao polímero puro, devido à natureza hidrofílica da celulose. Especificamente, o maior índice de permeabilidade foi observado no compósito com MFC produzido via emulsão, sugerindo uma interação menos compacta entre a matriz polimérica e MFC, facilitando a difusão através do filme formado. Em relação à degradação térmica, contrariando expectativas, os compósitos produzidos via emulsão não mostraram a maior estabilidade térmica, apesar da melhor dispersão da celulose alcançada por essa técnica de polimerização. Observou-se que a adição de CNC ou MFC melhorou a estabilidade térmica na condição de 50% de perda de massa. Para os compósitos produzidos por mistura simples, o tipo de celulose não teve influência significativa. No entanto, entre os compósitos produzidos por emulsão, os de MFC apresentaram melhores resultados em comparação aos de CNC, o que pode ser atribuído à temperatura de degradação naturalmente mais alta da MFC em comparação com a CNC pura.

Fujisawa *et al.* (2019) desenvolveram uma emulsão Pickering utilizando monômero de divinilbenzeno e celulose nanofibrilada (CNF) derivada de celulose de madeira como estabilizador Pickering. No estudo, foram formadas micropartículas de polímero envolvidas por finas cascas de CNF, com um diâmetro médio de 3  $\mu$ m. A dispersão dessas micropartículas foi considerada satisfatória, evidenciada por um potencial zeta de -46,7 ± 0,5 mV, e demonstrou boa estabilidade ao longo do tempo. As propriedades

mecânicas do material foram avaliadas por testes de microcompressão, revelando um desempenho superior em comparação com micropartículas de estireno-divinilbenzeno mencionadas em estudo anterior. Os pesquisadores destacaram o potencial deste material para aplicações biomédicas, especialmente devido às suas capacidades de carga e liberação controlada de fármacos sensíveis ao pH.

Gestranius *et al.* (2021) desenvolveram emulsões para impressão 3D de poliestireno utilizando celulose nanofibrilada (CNF) como estabilizador Pickering e metilcelulose (MC) como coemulsificante. Essa formulação facilitou a remoção de água e resultou na formação de uma pasta contendo partículas de poliestireno envoltas por CNF e MC. A pasta seca apresentou um teor de sólidos de cerca de 20%, significativamente maior do que os 1,7% de peso da dispersão original de CNF. Os testes de impressão de pequenos objetos utilizando a emulsão Pickering polimerizada demonstraram, segundo os autores, o potencial promissor desta abordagem para a produção de materiais compósitos, com a necessidade de otimização contínua dos métodos empregados.

Ma *et al.* (2021) desenvolveram emulsões contendo óleo de *jatropha* e nanocelulose dialdeído por meio da polimerização de ácido acrílico, com vistas a aplicá-las como engraxantes para assentos de couro automotivos. O couro tratado com estes engraxantes apresentou melhorias significativas na resistência mecânica e estabilidade térmica em comparação ao couro não tratado. Os resultados mais destacados foram obtidos com uma carga de nanocelulose de 1,5% em peso, alcançando valores de 24,3 MPa para resistência à tração, 62,2 N/mm para resistência ao rasgo, e 95,4 °C para temperatura de desnaturação. Os autores também observaram valores adequados de nebulização e biodegradabilidade, indicando o potencial deste método na produção de engraxantes poliméricos para couro sustentável.

No QUADRO 3 são mencionados compósitos poliméricos produzidos por polimerização em emulsão.

QUADRO 3 - COMPÓSITOS POLIMÉRICOS PRODUZIDOS POR POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO

| MATRIZ  | REFORCO                               | PRINCIPAIS RESULTADOS   | REFERÊNCIA                        |
|---|---------------------------------------|---|-----------------------------------|
| Poli(anilina)   | CNC                                   | As propriedades estruturais e a concentração<br>dos componentes influenciaram<br>significativamente as propriedades elétricas e<br>mecânicas dos filmes, que alcançaram<br>condutividade de 5,29 x 10 <sup>-1</sup> S.cm <sup>-1</sup> e limite de<br>resistência à tração de 22 MPa, superando<br>compósitos convencionais de<br>grafeno/polianilina em termos de resistência e<br>flexibilidade.  | Atifi e Hamad<br>(2016)           |
| Poli(butil acrilato-<br>co-metil<br>metacrilato)                            | CNC<br>(0,5%, 1% e<br>2% em<br>massa) | Embora o teor de CNC tenha pouco impacto na conversão global, no tamanho das partículas poliméricas e na temperatura de transição vítrea (T <sub>g</sub> ) dos látices produzidos, houve um aumento considerável no conteúdo de gel, na viscosidade do látex e nos módulos de armazenamento e de perda.   | Dastjerdi <i>et al.</i><br>(2017) |
| Poli(butil acrilato-<br>co-metil<br>metacrilato)                            | CNC<br>(0,25 a 1%<br>em massa)        | O estudo avaliou o uso de cristais de nanocelulose (CNC's) para aprimorar propriedades de adesivos sensíveis à pressão (PSAs). Nanocompósitos de látex CNC/poli(n-<br>butil acrilato-co-metil metacrilato) com concentrações de CNC de 0,25 a 1% foram preparados usando polimerização <i>in situ</i> em semibatelada e técnica de mistura. Os PSAs produzidos por ambas as técnicas mostraram melhorias na resistência mecânica com o aumento de CNC's, mas a técnica <i>in situ</i> proporcionou resultados superiores, com aumentos de até 3,8 vezes na adesão, 6 vezes na força de desprendimento, devido à melhor interação entre CNC's e a matriz polimérica. | Dastjerdi <i>et al.</i><br>(2018) |
| Poli(butil acrilato-<br>metil metacrilato-<br>co-2-etilhexil<br>acrilato)   | CNC                                   | Durante a polimerização em emulsão em<br>semibatelada de 2-etil-hexil acrilato (EHA), n-<br>butil acrilato (BA) e metil metacrilato (MMA),<br>as CNC's são adicionados diretamente. Com o<br>aumento da concentração de CNC's, houve uma<br>melhora nas propriedades adesivas, incluindo<br>adesão inicial, força de desprendimento e<br>resistência ao cisalhamento, em três<br>formulações distintas de látex EHA/BA/MMA.<br>Entretanto, a natureza hidrofóbica do EHA<br>resultou em uma distribuição não uniforme de<br>CNC's nos filmes de látex.  | Ouzas <i>et al.</i><br>(2018)     |
| Poli(acrilato de<br>isobutila/n-butil<br>acrilato/metacrilato<br>de metila) | CNC                                   | Filmes adesivos sensíveis à pressão (PSA)<br>foram criados utilizando uma polimerização em<br>emulsão in situ em semi-batelada com acrilato<br>de isobutila, n-butil acrilato e metacrilato de<br>metila na presença de CNC's. Com até 1% de<br>CNC's em peso em relação ao monômero,<br>houve um aumento notável na adesão inicial,<br>resistência ao desprendimento e força de<br>cisalhamento dos filmes PSA. Embora as<br>propriedades gerais do látex permanecessem<br>estáveis, a presença de CNC's aumentou a<br>viscosidade. Testes com diversas composições  | Ouzas <i>et al.</i><br>(2019)     |
QUADRO 3 - COMPÓSITOS POLIMÉRICOS PRODUZIDOS POR POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO

| r   |         |  | (conclusao)                      |
|---|---------|--|----------------------------------|
| MATRIZ  | REFORÇO | PRINCIPAIS RESULTADOS  | REFERÊNCIA                       |
| Poli(acrilato de<br>isobutila/n-butil<br>acrilato/metacrilato<br>de metila) | CNC     | avaliaram os limites de aplicação. Imagens<br>microscópicas indicaram que os CNC's estavam<br>distribuídos no látex, mas fora das partículas<br>poliméricas. Comparando-se com misturas<br>convencionais de látex e CNC, a abordagem in situ<br>demonstrou maior eficácia em produzir filmes<br>PSA com elevada resistência ao cisalhamento.   | Ouzas <i>et al.</i><br>(2019)    |
| Poli(butil acrilato-<br>co-metil<br>metacrilato)                            | CNC     | Produziram-se partículas de látex revestidas com<br>CNC's por polimerização em emulsão, usando um<br>iniciador catiônico que facilita a adsorção de<br>CNC's, carregados negativamente, na superficie<br>das partículas de látex. Ajustando o equilíbrio das<br>espécies catiônicas e aniônicas, foram obtidos<br>látices estáveis com alta eficiência de conversão e<br>pequenas partículas. Os filmes resultantes<br>mostraram uma distribuição uniforme de CNC's,<br>conforme verificado por microscopia de força<br>atômica, e suas propriedades mecânicas indicaram<br>que a presença de CNC's aumentou o módulo de<br>Young, embora o filme se tornasse mais<br>quebradiço. A mistura de partículas revestidas com<br>CNC's em um látex estabilizado cationicamente<br>demonstrou o potencial destes nanocompósitos<br>para aplicações em revestimentos poliméricos<br>mecanicamente robustos. | Limousin <i>et al.</i><br>(2019) |

FONTE: O autor (2024)

Embora a obtenção de nanocompósitos e nanofibras exija um processo mais oneroso e complexo, estes materiais apresentam vantagens sobre os compósitos e o uso de fibras convencionais. A área superficial das nanofibras é significativamente maior, permitindo que propriedades ótimas dos nanocompósitos sejam alcançadas com menores frações de reforço, o que favorece a relação custo-benefício (RUSLI *et al.*, 2010). Além disto, a obtenção de nanocompósitos por meio da polimerização na presença de CNF é vantajosa, pois utiliza apenas uma etapa, eliminando a necessidade de mistura da CNF à matriz, um processo que pode ser de difícil homogeneização.

Revestimentos e adesivos que utilizam emulsão estão ganhando destaque no mercado, pois utilizam água como meio de síntese, substituindo solventes orgânicos. Apesar de serem mais sustentáveis, estes produtos à base de emulsão frequentemente necessitam de melhorias em suas propriedades para expandir suas aplicações e competir com alternativas produzidas por processos mais prejudiciais ao meio ambiente. Por exemplo, revestimentos com base em solventes orgânicos possuem maior brilho e resistência, resultado do seu mecanismo de cura, onde o óleo reage com o oxigênio atmosférico formando estruturas reticuladas duras, ao passo que os revestimentos à base de emulsão aquosa formam filmes mais suaves quando a água evapora (DASTJERDI et al., 2019).

### 2.5.2 Compósitos e nanocompósitos de PVAc

Nozaki e Lona (2021) avaliaram, por meio de ensaios de tração, filmes de PVAc, compósitos produzidos in situ (PVAc/CNC e PVAc/CMF) e compósitos produzidos por dispersão simples de CNC e CMF em PVAc (PVAc+CNC e PVAc+CMF). Os resultados obtidos para o polímero puro, segundo os autores, foram inferiores aos reportados em alguns estudos, possivelmente devido a variações nas condições de polimerização que influenciam a estrutura e, por consequência, as propriedades mecânicas do polímero. Outra hipótese é a presença de oligômeros e monômeros residuais que, ao atuarem como contaminantes, reduziram as propriedades mecânicas. A conversão entre as formulações foi semelhante e a etapa de evaporação do monômero foi idêntica para todas as amostras, permitindo uma comparação dos materiais. De maneira geral, a tensão no ponto de escoamento permaneceu na mesma ordem de magnitude entre as amostras, com exceção do PVAc/CNC (in situ), que apresentou valores aproximadamente vinte vezes superiores aos das outras formulações. No caso do PVAc puro, a tensão no ponto de escoamento foi significativamente diferente das demais amostras, enquanto o módulo de Young não diferiu estatisticamente dos compósitos mistos PVAc+CMF e PVAc+CNC. A TABELA 5 apresenta os resultados do estudo de Nozaki e Lona (2021). A tensão no ponto de escoamento é a tensão máxima alcançada antes de ocorrer uma deformação irreversível.

| AMOSTRA                         | TENSÃO NO PONTO DE<br>ESCOAMENTO (MPA) | MÓDULO DE YOUNG (MPA) |  |  |
|---------------------------------|--|-----------------------|--|--|
| PVAc/CMF in situ                | 0,21                                   | $3,2\pm0,5$           |  |  |
| PVAc/CNC in situ                | $7,46 \pm 1,6$                         | $705,5 \pm 70,3$      |  |  |
| PVAc+CMF                        | $0,\!40\pm0,\!1$                       | $13,4 \pm 5,2$        |  |  |
| PVAc+CNC                        | $0,51 \pm 0,2$                         | $41,4 \pm 25,3$       |  |  |
| PVAc                            | 0,29                                   | $17,0 \pm 6,8$        |  |  |
| EQNTE, $NOZ A KI, I ONA (2021)$ |  |                       |  |  |

TABELA 5 - PROPRIEDADES MECÂNICAS: VALORES MÉDIOS DE TENSÃO NO PONTO DE ESCOAMENTO E MÓDULO DE YOUNG PARA TODOS OS MATERIAIS PRODUZIDOS

FONTE: NOZAKI; LONA (2021)

De acordo com Nozaki e Lona (2021), o compósito PVAc/CNC (in situ) apresentou uma tensão no ponto de escoamento aproximadamente uma ordem de grandeza superior à do PVAc puro, enquanto o PVAc/CMF (in situ) manteve-se próximo ao valor do PVAc puro. As diferenças no módulo de Young foram ainda mais acentuadas: o PVAc/CNC (*in situ*) demonstrou um módulo de Young significativamente elevado, enquanto o PVAc/CMF (*in situ*) apresentou um valor reduzido. Estes dados indicam que a incorporação de CNC no processo de síntese exerceu um impacto substancial na resistência e rigidez mecânica do material. Em comparação com o polímero puro, o compósito PVAc/CNC (*in situ*) apresentou um aumento de aproximadamente 2500% na tensão no ponto de escoamento e de 4000% no módulo de Young. Na mistura com CNC, houve incrementos médios de 75% na tensão de escoamento e de 143% no módulo de Young. Este reforço nas propriedades mecânicas pode ser atribuído à eficiente transferência de tensão proporcionada pela ampla área superficial da CNC e à limitação dos movimentos das cadeias poliméricas. No caso dos compósitos PVAc+CNC, produzidos por dispersão simples, a dispersão inadequada do reforço possivelmente provocou agregação, o que gerou defeitos e pontos de concentração de tensão que prejudicam a coesão do compósito e reduziram a interação entre o polímero e o reforço.

Nozaki e Lona (2021) também sugeriram que a melhora significativa observada na abordagem in situ pode não ser atribuída exclusivamente à presença de CNC. Uma possibilidade é que a CNC tenha atuado como agente estabilizador na emulsão, melhorando a estabilidade tanto da emulsão quanto das partículas em associação com o surfactante, uma função comum em emulsões Pickering e processos de polimerização em emulsão. Outra hipótese envolve a possível enxertia (grafting) de cadeias poliméricas na superfície do CNC, observada em sistemas com iniciadores de persulfato, o que pode melhorar tanto as propriedades do polímero quanto a eficiência de transferência de tensão. Por outro lado, a adição de CMF resultou em um comportamento diferenciado, com menor discrepância em relação aos resultados obtidos com CNC. A amostra de PVAc/CMF (in situ) apresentou uma redução de 28% na tensão no ponto de escoamento, enquanto a amostra de PVAc+CMF um aumento de 75% em comparação ao polímero puro. No caso do módulo de Young, a amostra de PVAc/CMF (in situ) teve queda de 80%, e a amostra PVAc+CMF uma redução de 21%. Estes resultados sugerem que a tensão aplicada não foi eficientemente transferida para as fibras de CMF, o que pode ser explicado pela possível interferência da CMF no processo de polimerização, afetando a distribuição de massa molar do polímero e, consequentemente, suas propriedades mecânicas.

Leal *et al.* (2020) investigaram o uso de CNF's tratadas (P3 e P7) na formulação de compósitos com PVAc para avaliar a influência do tratamento nas interações com a

matriz e na resistência dos compósitos, além da quantidade ideal de CNF's, que foram incorporadas em três proporções (0,5%, 0,75% e 1,0% em peso), resultando em seis compósitos diferentes. Seus resultados são apresentados na FIGURA 28.



FIGURA 28 - GRÁFICO DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA RUPTURA DA MATRIZ E DE SEUS COMPÓSITOS

Todos os compósitos produzidos por Leal *et al.* (2020) apresentaram maior resistência à tração que o PVAc puro, destacando-se o compósito com 0,75% de CNF-P7, que apresentou resistência 518% superior à do controle. Este aumento foi atribuído à maior área de superfície e à interação interfacial eficaz entre as CNF's e a matriz de PVAc, resultando em mais pontos de ligação física. Os autores observaram que a concentração de CNF's é determinante para as propriedades mecânicas, pois uma quantidade ótima de nanocelulose maximiza a resistência do compósito. No entanto, concentrações excessivas podem reduzir a resistência devido à formação de aglomerados, que geram uma distribuição desigual de tensão e comprometem a integridade do material.

Hamou *et al.* (2018) produziram nanocompósitos de poliacetato de vinila reforçados com dois tipos de nanofibras de celulose oxidadas por TEMPO (CNF), pelo método de *casting*/evaporação. As CNF's, denominadas CNF-O-5 min (5 minutos de oxidação) e CNF-O-120 min (120 minutos de oxidação), diferiram quanto à carga superficial, características geométricas e índice de cristalinidade. A fração em massa das CNF's variou entre 1% e 10% em peso. Em todos os nanocompósitos, o aumento na quantidade de CNF's resultou em uma melhora significativa nas propriedades mecânicas,

como o aumento do módulo de elasticidade e da resistência à tração. No entanto, a transparência diminuiu acentuadamente quando a fração de CNF ultrapassou 3% em peso. Ao comparar as duas CNF's, os filmes PVAc /CNF-O-5 min exibiram maior resistência à tração e módulo de elasticidade do que os filmes PVAc/CNF-O-120 min. Além disto, a absorção de água foi maior para os filmes PVAc/CNF-O-120 min. As análises de estabilidade térmica mostraram que nanofibras mais curtas e mais carregadas (CNF-O-5 min) aumentaram ligeiramente a estabilidade térmica em comparação com nanofibras mais longas e menos carregadas (CNF-O-120 min). A TABELA 6 apresenta os resultados das propriedades mecânicas (módulo elástico, tensão na ruptura e alongamento na ruptura) do PVAc e dos nanocompósitos obtidos pelos autores mencionados.

| TABELA 6 - PROPRIEDADES MECANICAS DO PVAc E NANOCOMPOSITOS |                               |                       |                                    |  |  |
|--|-------------------------------|-----------------------|------------------------------------|--|--|
| AMOSTRA  | E (MPa)<br>MÓDULO<br>ELÁSTICO | σ (MPa) NA<br>RUPTURA | ε (%)<br>ALONGAMENTO NA<br>RUPTURA |  |  |
| PVAc   | $89 \pm 4$                    | $18,5 \pm 1,1$        | $27,9 \pm 1,7$                     |  |  |
| PVAc /CNF-O-5 min 1%                                       | $406 \pm 20$                  | $17,4 \pm 1,0$        | $15,8 \pm 1,0$                     |  |  |
| PVAc /CNF-O-5 min 3%                                       | $426 \pm 21$                  | $18,7 \pm 1,1$        | $13,0 \pm 0,8$                     |  |  |
| PVAc /CNF-O-5 min 5%                                       | $442 \pm 22$                  | $20,3 \pm 1,2$        | $10,0 \pm 0,8$                     |  |  |
| PVAc /CNF-O-5 min 7%                                       | $576\pm29$                    | $32,6 \pm 2,0$        | $6,6 \pm 0,4$                      |  |  |
| PVAc /CNF-O-5 min 10%                                      | $800 \pm 40$                  | $37,4 \pm 2,2$        | $2,9 \pm 0,05$                     |  |  |
| PVAc /CNF-O-120 min 1%                                     | $347 \pm 21$                  | $15,8 \pm 1,0$        | $18,0\pm0,9$                       |  |  |
| PVAc /CNF-O-120 min 3%                                     | $411 \pm 25$                  | $21,0 \pm 1,3$        | $8,2 \pm 0,4$                      |  |  |
| PVAc /CNF-O-120 min 5%                                     | $426\pm22$                    | $23,2 \pm 1,5$        | $6,1 \pm 0,5$                      |  |  |
| PVAc /CNF-O-120 min 7%                                     | $445\pm26$                    | $27,7 \pm 1,7$        | $9,7 \pm 0,5$                      |  |  |
| PVAc /CNF-O-120 min10%                                     | $465\pm28$                    | $29,5 \pm 1,8$        | $8,7\pm0,\!4$                      |  |  |

FONTE: HAMOU et al. (2018)

A incorporação de CNF's na matriz de PVAc por Hamou *et al.* (2018), promoveu melhorias nas propriedades mecânicas, especificamente na resistência à tração e no módulo de elasticidade dos nanocompósitos, conforme observado na TABELA 6. Em particular, os filmes PVAc/CNF-O-5 min exibiram valores superiores de resistência à tração e de módulo de elasticidade em comparação com os filmes PVAc/CNF-O-120 min. Os autores atribuíram este comportamento à estrutura mais densa e à capacidade de entrelaçamento da CNF-O-5 min, devido ao maior comprimento das nanofibras em relação à CNF-O-120 min.

Gong *et al.* (2011) produziram nanocompósitos de poliacetato de vinila reforçados com CNF, preparados por extrusão com rosca dupla, para avaliar como o teor de CNF influencia a morfologia, as propriedades mecânicas e viscoelásticas dos nanocompósitos. Os resultados de seu estudo são apresentados na TABELA 7.

| MATEDIAIS  | MÓDULO DE          | RESISTÊNCIA À  | DEFORMAÇÃO    |
|------------|--------------------|----------------|---------------|
| MATERIAIS  | ELASTICIDADE (GPa) | TRAÇÃO (MPa)   | MÁXIMA (%)    |
| PVAc       | $1,7\pm0,1$        | $39,3 \pm 0,4$ | $4,3 \pm 0,3$ |
| PVAc/CNF1  | $2,5 \pm 0,1$      | $41,5 \pm 1,3$ | $2,9 \pm 0,2$ |
| PVAc/CNF5  | $2,6 \pm 0,1$      | $42,6 \pm 0,9$ | $2,9 \pm 0,1$ |
| PVAc/CNF10 | $2,7 \pm 0,1$      | $47,0\pm0,2$   | $2,4 \pm 0,2$ |
|            | TONET CON          |                |               |

TABELA 7 - PROPRIEDADES DE TRAÇÃO DE PVAc E NANOCOMPÓSITOS PVAc/CNF

FONTE: GONG et al. (2011)

Gong *et al.* (2011) observaram que a adição de CNF's ao PVAc aumentou tanto o módulo de elasticidade quanto a resistência à tração do material. No entanto, o módulo de elasticidade apresentou pouca variação em função do teor de CNF. A resistência à tração aumentou à medida que a quantidade de CNF foi incrementada. Foi constatado que o módulo de elasticidade e a resistência à tração do PVAc/CNF10 foram, respectivamente, 59% e 20% superiores aos do PVAc puro. Os autores observaram ainda que o valor médio da deformação máxima diminuiu com o aumento do conteúdo de CNF, indicando uma limitação na deformação e uma redução na ductilidade do PVAc.

É importante ressaltar que o poliacetato de vinila é considerado hidrofílico, o que o torna sensível à umidade, resultando em uma perda de resistência em ambientes úmidos. A hidrofilia do PVAc ocorre devido à presença de grupos polares acetato na sua estrutura, que facilitam a absorção de água. Isto limita seu uso em aplicações que exigem resistência à umidade, como em adesivos para madeira, a menos que seja modificado ou combinado com aditivos que melhorem suas propriedades de resistência à água (GADHAVE; DHAWALE, 2022).

Rigg-Aguilar *et al.* (2020) realizaram a extração de celulose micro e nanofibrilada (MNFC) de caules de abacaxi por hidrólise ácida. Após caracterização, a MNFC foi incorporada em adesivos de PVAc e ureia-formaldeído (UF) em concentrações de 0,5% e 1,0% em massa. Estes adesivos modificados foram usados para colar três espécies de madeira tropical e a resistência das colagens foi determinada. A adição de 1% de MNFC aumentou a estabilidade térmica dos adesivos de PVAc e de UF, além de reduzir a viscosidade sem comprometer a adesão. A incorporação de MNFC aumentou a resistência ao cisalhamento nas três espécies de madeira, com o melhor desempenho observado com 0,5% de MNFC no PVAc para *Vochysia ferruginea* e 1% para *Cordia alliodora* e *Gmelina arborea.* Nos adesivos de UF, 1% de MNFC resultou em ganhos significativos na resistência ao cisalhamento para todas as espécies.

A FIGURA 29 apresenta os espectros de FTIR dos materiais estudados por Rigg-Aguilar *et al.* (2020), sendo eles celulose micro e nanofibrilada (MNFC) de caules de abacaxi, PVAc, e compósitos de PVAc com MNFC em concentrações de 0,5% (PVA/0,5%MNFC) e 1,0% (PVA/1%MNFC).

FIGURA 29 - ESPECTROS DE FTIR DE: (A) MNFC, (B) PVAc, (C) PVAc/0,5%MNFC, (D)



FONTE: RIGG-AGUILAR et al. (2020)

Como se observa na FIGURA 29, nos compósitos de Rigg-Aguilar *et al.* (2020), com o aumento das concentrações de MNFC, os autores perceberam também um aumento na intensidade dos picos em 3300 e 1660 cm<sup>-1</sup>. O adesivo de PVAc puro apresentou picos nos comprimentos de onda 1725, 1430, 1377 e 1245-1275 cm<sup>-1</sup>, que correspondem aos grupos funcionais carbonila, metil, metileno e éster, respectivamente. Outros sinais característicos do PVAc, frequentemente utilizados para sua identificação, foram observados em 1225 cm<sup>-1</sup> e 1051 cm<sup>-1</sup>.

Sampaio (2023) produziu diferentes não tecidos, com variações em peso e composição e método de produção. Quatro não tecidos consistiram em uma combinação de Kapok (1,5 g, 2,0 g, 7,0 g e 11,0 g) e PVAc. O Kapok é uma fibra da mesma família da paina, e em português é denominada de sumaúma (NEVES; MARTINS; SANTOS, 2003). Outros três não tecidos contaram com a adição de 1%, 2,5% e 5% de quitosana, a respectivamente 3 g, 6 g e 9 g de sumaúma e PVAc. Todas as amostras foram produzidas por meio de impregnação, prensagem entre placas de vidro e secagem em estufa. A FIGURA 30 apresenta os difratogramas do trabalho de Sampaio (2023).



FIGURA 30 - DRX DA FIBRA SUMAÚMA IN NATURA E NÃO TECIDOS: (A) 5, 6, 7, (B) 1, 2, 3, 4

FONTE: SAMPAIO (2023)

Sampaio (2023) identificou um pico característico de PVAc nas amostras de não tecidos 5, 6 e 7, localizado em 17,07°. Embora os não tecidos apresentassem a mesma quantidade de PVAc, observou-se um aumento na intensidade dos picos com o aumento da quantidade de fibra, o que foi atribuído ao incremento do material. Este aumento também pode estar relacionado à dispersão do PVAc na fibra em fase amorfa. Além disto, foi identificado um pico em torno de 22,5°, típico da celulose tipo I presente na fibra de sumaúma, cuja intensidade se tornou mais evidente com o aumento da fibra. Por fim, um pico em 40° foi associado à presença de quitosana nos não tecidos, vinculado às estruturas cristalinas I e II da quitosana. Com o aumento da concentração de quitosana, houve também um incremento na intensidade dos picos, relacionado ao aumento do grau de cristalinidade da quitosana. Os não tecidos também apresentaram um pico em 17,07°, característico do PVAc. Além disto, observou-se um segundo pico em 22,5°, típico da celulose tipo I, correspondente à fibra de sumaúma.

Sampaio (2013) também analisou, por meio de espectroscopia FTIR, os quatro tipos de não tecidos com misturas de fibras de sumaúma combinadas com PVAc, e os outros três não tecidos com quitosana, sumaúma e PVAc, cujos resultados são apresentados na FIGURA 31.

### FIGURA 31 - FTIR DA FIBRA SUMAÚMA *IN NATURA*, DO PVAC E DOS NÃO TECIDOS: (A) 5, 6, 7, (B) 1, 2, 3, 4



Os não tecidos do trabalho de Sampaio *et al.* (2023) apresentaram uma banda em 1035 cm<sup>-1</sup>, característica do alongamento C-O de grupos hidroxila secundários, relacionados à celulose e lignina presentes na fibra de sumaúma. Também se identificou uma banda em 1228 cm<sup>-1</sup>, correspondente ao alongamento C-O, e uma banda em 1450 cm<sup>-1</sup> associada ao grupo -CH<sub>2</sub>, ambas características do PVAc. Observou-se uma banda em 1638 cm<sup>-1</sup>, representando as dobraduras de CO (amida) e NH (amina primária), características da quitosana. Uma banda sutil em 3355 cm<sup>-1</sup> foi observada, indicando o alongamento dos grupos hidroxila da celulose, comumente presentes na superfície de fibras vegetais. Os espectros da FIGURA 31(b) mostram que todos os não tecidos exibiram comportamentos semelhantes aos que contêm quitosana. Há um pico em torno de 1035 cm<sup>-1</sup>, correspondente ao alongamento C-O, associado à celulose e lignina da fibra; os picos em 1228 cm<sup>-1</sup> (C-O) e 1450 cm<sup>-1</sup> (-CH<sub>2</sub>) são característicos dos alongamentos do PVAc; a banda em 1736 cm<sup>-1</sup>, referente ao grupo carbonila (C=O), indica a presença de hemicelulose da fibra; e a banda em 3355 cm<sup>-1</sup> é associada à celulose da fibra de sumaúma.

Tomsen *et al.* (2020) analisaram três formulações de compósitos de PVAc por meio de espectroscopia FTIR. Os compósitos foram desenvolvidos e moldados em corpos de prova sob 20 kgf/cm<sup>2</sup> por 3 minutos (25 mm x 25 mm x 3 mm). Na primeira formulação, fibras de banana e cola à base de PVAc foram usadas em proporções de 92% e 8%, respectivamente; na segunda, a mesma proporção foi aplicada com fibras de batatadoce e PVAc. A terceira formulação consistiu em compósitos híbridos com 46% de fibras de banana, 46% de batata-doce e 8% de PVAc. Os autores observaram, para a primeira formulação, um pico em 1035 cm<sup>-1</sup>, associado às vibrações dos anéis e dos grupos laterais C-C, C-OH e C-H dos polissacarídeos. Para a segunda formulação os picos apareceram em 1730, 1370, 1240 e 1035 cm<sup>-1</sup>, os quais os autores atribuíram, respectivamente, à vibração de estiramento C=O na celulose, deformação CH nos polissacarídeos, grupo arilo C-O na lignina e vibrações dos anéis e grupos laterais C-C, C-OH e C-H dos polissacarídeos.

No estudo de Boujemaoui (2016) CNC's foram modificadas por meio da polimerização de "transferência reversível de cadeia por adição-fragmentação com intercâmbio de xantato" (SI-RAFT/MADIX) utilizando o acetato de vinila. Tanto CNC's enxertadas com PVAc quanto CNC's não modificadas foram incorporadas em uma matriz de PVAc pelo método de *casting* com solvente. As CNC's não modificadas, as CNC-blank-PVAc230 e as CNC-g-PVAcDPn (preparadas via SI-RAFT/MADIX) foram incorporadas em uma matriz de PVAc por meio de *casting* com solvente, com teores de CNC nos filmes de nanocompósitos de 0, 0,5, 1, 3 ou 5% em peso. A FIGURA 32 apresenta micrografias de MEV da seção transversal de filmes de PVAc e nanocompósitos de PVAc com 3% em peso de CNC, CNC-blank-PVAc230 ou CNC-g-PVAcDPn, obtidas por criotratamento.

FIGURA 32 - IMAGENS DE SEÇÃO TRANSVERSAL OBTIDAS POR MEV DE FILMES CRIOTRATADOS DE PVAC PURO E FILMES DE NANOCOMPÓSITOS CONTENDO 3% EM PESO DE CNC'S



FONTE: BOUJEMAOUI (2016)

Em termos gerais, Boujemaoui (2016) relataram que a inclusão de CNC's elevou a rugosidade na seção transversal dos filmes, sugerindo uma maior resistência à propagação de trincas nos nanocompósitos de PVAc em relação ao filme de PVAc puro. O filme de PVAc puro possui propriedades mecânicas relativamente baixas em temperatura ambiente devido à sua baixa temperatura de transição vítrea (Tg), em torno de 26 °C, e sua natureza amorfa. A incorporação de nanopartículas de CNC's aumentou o módulo de elasticidade e a resistência à tração do PVAc com o aumento do teor do agente nanorreforçador, sendo este aumento significativamente maior para CNC-g-PVAcDPn em comparação com a CNC não modificada. A deformação na ruptura do PVAc diminuiu com a adição do agente reforçador, especialmente para teores de CNC superiores a 3%, o que pode estar relacionado à natureza rígida das nanopartículas e à formação provável de uma rede percolante de CNC com maiores concentrações do reforço. O nanocompósito com CNC-blank-PVAc230 apresentou o maior aumento no módulo de Young, atingindo até 195% em relação ao PVAc puro.

Geng, Haque e Oksman (2016) desenvolveram dois métodos para aprimorar a distribuição de celulose nanocristalina (CNC) dentro de uma matriz de poli(acetato de vinila). O primeiro consistiu na reticulação do PVAc utilizando tetraborato de sódio, com o objetivo de impedir a aglomeração de CNC's durante a secagem. O segundo método envolveu a polimerização *in situ* do acetato de vinila na presença de CNC's, visando estabelecer uma compatibilidade efetiva entre CNC e PVAc. Segundo os autores, o nanocompósito polimerizado *in situ* demonstrou uma dispersão significativamente superior em comparação ao obtido por meio de mistura mecânica.

Outros compósitos poliméricos de matriz de PVAc reforçados com celulose nanofibrilada, celulose nanocristalina ou fibras vegetais são mencionados no QUADRO 4, abordando aspectos essenciais na preparação de cada um, além das principais propriedades físicas, como mecânicas e térmicas, e de elementos relevantes para a avaliação destas características.

| (continua)                                   |                         |   |   |   |
|--|-------------------------|---|---|---|
| REFORÇO                                      | MÉTODO DE<br>PREPARAÇÃO | PRINCIPAIS RESULTADOS   | OBSERVAÇÕES   | REFERÊNCIA                                |
| Pseudocaule<br>de banana<br>(3% em<br>massa) | Casting                 | Melhoria de 14,3% na<br>resistência à tração dos filmes.<br>Redução do alongamento na<br>ruptura em 9,1%. Melhoria da | Melhorias nas<br>propriedades<br>mecânicas e de<br>barreira à água. | Srivastava <i>et</i><br><i>al.</i> (2020) |

QUADRO 4 - COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE PVAc

|  |                         | (continuação)   |   |  |  |
|--|-------------------------|---|---|--|--|
| REFORÇO  | MÉTODO DE<br>PREPARAÇÃO | PRINCIPAIS RESULTADOS   | OBSERVAÇÕES   | REFORÇO                                |  |
| Pseudocaule<br>de banana<br>(3% em<br>massa)                 | Casting                 | permeabilidade ao vapor de água<br>em 29,7%. Teste de<br>intumescimento com água após<br>24h apresentou 16,8% de ganho<br>de massa pelo filme contendo<br>nanocelulose, enquanto para o<br>filme sem nanocelulose esse<br>ganho de massa foi de 67,4%.  | Aplicações<br>pretendidas:<br>filmes para<br>embalagens.  | Srivastava <i>et</i><br>al. (2020)     |  |
| Madeira de<br>Faia<br>(0 a 10%<br>em massa)                  | Casting                 | Viscosidade: < 3% de CNF<br>apresenta comportamento quase<br>newtoniano, < 4% há forte<br>cisalhamento e <5% observou<br>baixa fluidez do compósito.<br>Absorção de água: 155%, 140%,<br>125%, 120%, 115% e 90%.<br>Observou crescimento linear nas<br>propriedades mecânicas com<br>aumento da quantidade de fibra<br>na matriz. | Fibras foram<br>oxidadas<br>mediante<br>TEMPO para<br>desintegração e<br>produção de CNF  | Chaabouni e<br>Boufi (2017)            |  |
| Resíduo de<br>madeira<br>(0 a 4% em<br>massa)                | Casting                 | Resistência à tração: 2,2 MPa;<br>2,1 MPa; 1,8 MPa; 1,1 MPa e<br>0,83 MPa. Tensão de fratura:<br>150%, 119%, 50%, 71% e 27%.<br>Módulo de Young:<br>1,2 GPa; 12,05 GPa; 5,8 GPa;<br>3,4 GPa e 10,03 GPa.<br>Compósitos com 4% de fibras<br>tiveram aumento no coeficiente<br>de absorção de som.                                  | Compósito<br>contém fibra de<br>celulose e<br>partículas de<br>óxido de<br>alumínio.  | Abbasi <i>et al.</i><br>(2018)         |  |
| Sisal, fibra<br>de coco e<br>bagaço de<br>cana-de-<br>açúcar | Compressão              | Resistividade do fluxo de ar<br>aumentada para cada uma das<br>fibras em estudo foi de,<br>respectivamente: 4.180 Pa.s.m <sup>-2</sup> ;<br>4.559 Pa.s.m <sup>-2</sup> e 6.480 Pa.s.m <sup>-2</sup> .<br>Além disto, houve aumento no<br>coeficiente de absorção de som<br>do material produzido.                                 | Compósito<br>obtidos a partir<br>de fibra natural<br>utilizando o<br>PVA, como<br>adesivo para unir<br>as fibras com o<br>objetivo de<br>produzir uma<br>barreira de som. | Silva <i>et al.</i><br>(2019)          |  |
| Fibra de<br>Palma<br>(0 a 10%<br>em massa)                   | Casting                 | A fragilidade do material para<br>um determinado relaxamento<br>aumenta em função da taxa de<br>reforço. Apresenta<br>condutividade elétrica igual para<br>as duas tensões aplicadas<br>(comportamento ôhmico).<br>Energia de ativação calculada:   | Foi realizado<br>tratamento<br>químico para<br>obtenção de<br>Celulose<br>Nanocristalina<br>(CNC)   | Hammami <i>et</i><br><i>al.</i> (2019) |  |

QUADRO 4 - COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE PVAc

|  |                         |  | (conclusão)   |   |
|--|-------------------------|--|---|---|
| REFORÇO  | MÉTODO DE<br>PREPARAÇÃO | PRINCIPAIS RESULTADOS  | OBSERVAÇÕES   | REFERÊNCIA                              |
|  | Casting                 | -2,09; -0,12; -0,76; -1,01 e -1,24<br>eV.  |   | Hammami <i>et</i><br><i>al</i> . (2019) |
| Paina<br>( <i>Ceiba</i><br><i>speciosa</i> sp)<br>(0,5; 0,75 e<br>1,0% em<br>massa)          | Casting                 | Resistência à tração: 58,46 MPa;<br>58,38 MPa; 53,05 MPa; 54,5<br>MPa; 78,27 MPa e 52,17 MPa.<br>Para o tratamento P7 com 0,75%<br>houve aumento de 518% na<br>resistência mecânica do<br>material, e também máxima<br>degradação em 340 °C enquanto<br>outras composições degradaram<br>em 325 °C.  | Foram<br>incorporadas<br>nanofibras de<br>celulose obtidas a<br>partir de dois<br>diferentes<br>tratamentos para<br>deslignificação | Leal <i>et al.</i><br>(2020)            |
| Fibra de<br>madeira de<br>Acer<br>saccharum<br>e Picea<br>mariana<br>(1, 2 e 4%<br>em massa) | Casting                 | Adicionando CNC na matriz, o<br>valor da ruptura do material<br>aumentou de 59% para 84% (1%<br>de CNC) e para 97% (3% de<br>CNC). Houve um aumento da<br>estabilidade térmica de 4,4 – 6,7<br>°C. Filmes com 3% de CNC<br>apresentaram aumento<br>significativo do módulo elástico.   |   | Kaboorani e<br>Riedl (2015)             |
| Sisal<br>(0 a 10%<br>em massa)   | Casting                 | Coeficiente de difusão da água:<br>1,34 cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ; 1,35 cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ; 0,50<br>cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ; 0,70 cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> e 1,54 cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup><br><sup>1</sup> . Temperatura de transição<br>vítrea manteve-se constante.                     | Matriz reforçada<br>com<br>nanowhiskers de<br>celulose.   | Rodriguez <i>et</i><br>al. (2006)       |
| Palm tree<br>( <i>Phoenix</i><br><i>dactylifera</i><br>L)<br>(1 a 10%<br>em massa)           | Casting                 | Resistência à tração: 18,5 MPa;<br>17,4 MPa; 18,7 MPa; 22 MPa;<br>32,6 MPa e 37,4 MPa. Módulo<br>de Young: 89 MPa; 406 MPa;<br>426 MPa; 446 MPa; 576 MPa e<br>800 MPa. Tensão na ruptura:<br>27,9%; 15,8%; 13%; 5,3%;<br>6,6% e 0,89%. Redução da<br>estabilidade térmica do material<br>Coeficiente de difusão: +4; +8;<br>+10; +28; +36. | Matriz reforçada<br>com nanofibras<br>de celulose   | Hamou <i>et al.</i><br>(2018)           |
| Cascas de<br>abacaxi<br>(Anana<br>comosus)<br>(0,5 e 1%<br>em massa)                         | Mistura <i>in situ</i>  | Redução da estabilidade térmica<br>do material. A viscosidade foi<br>reduzida em 90%. Aumento da<br>taxa de cisalhamento do adesivo<br>em 35%.   | Matriz reforçada<br>com micro- e<br>nanocristais de<br>celulose na forma<br>de hidrogel   | Rigg-Aguilar<br>et al. (2020)           |

QUADRO 4 - COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE PVAc

FONTE: Adaptado de FOGAÇA et al. (2023)

Dentre os trabalhos mencionados no QUADRO 5, o método de evaporação de solvente (*casting*) foi o mais usado para compósitos de PVAc, pois é tradicional para moldagem do poli(acetato de vinila). Cargas de reforço foram adicionadas em pequenas quantidades para produção de nanocompósitos, melhorando propriedades mecânicas, considerando que, em alguns casos, aumentos excessivos na fração de reforço possam reduzir a resistência à tração e ao impacto devido à não incorporação do material, que se torna um contaminante. Estudos com reforço de nanofibras de palmeira indicaram melhorias mecânicas significativas, especialmente com frações menores de nanofibras, enquanto a adição elevada aumentou a absorção de água, potencializando aplicações em drenagem e filtragem. Nanocompósitos de PVAc também podem apresentar propriedades acústicas e térmicas diversificadas, possibilitando futuros usos em isolamento acústico, construção civil e eletrônica (FOGAÇA *et al.*, 2023).

#### 2.5.3 Compósitos e nanocompósitos com Phormium tenax

Jolly e Jayaraman (2006) produziram compósitos de polipropileno reforçados com fibras de *Phormium tenax*, com diferentes comprimentos (1, 3, 5, 8, 10, 20 e 30 mm) por prensagem a quente. As fibras foram adicionadas à matriz alternando-se camadas de polímero e de fibras, totalizando-se cinco camadas, sendo as camadas exteriores de polímero. Estas folham contaram com 25% (em massa) de fibras de *Phormium tenax*, e foram comprimidas a 0,7 MPa, às temperaturas de 180 e 190 °C para sua consolidação. Observou-se aumento da resistência à flexão e ao impacto com o aumento do comprimento das fibras. No caso da resistência à tração esse aumento foi observado até o comprimento de 20 mm, sofrendo uma diminuição com o comprimento de 30 mm. Estes comportamentos ocorreram para ambas temperaturas de processamento. Definiu-se 180 °C como sendo a melhor temperatura de processamento, pois a 190 °C bolhas de ar surgiram nos compósitos, causando queima das fibras e falhas prematuras durante os testes.

Jayaraman e Halliwell (2009) produziram blendas de resíduos de Politereftalato de etileno (PET) (15,7%), Polietileno de alta densidade (HDPE) (28,4%), Polietileno de baixa densidade (LDPE) (44,3%) e Polipropileno (PP) (11,6%) reforçados com *Phormium tenax*, por meio de extrusão sem parafusos seguida de moldagem por injeção. As fibras foram cortadas com 10 mm de comprimento, e cada tipo de plástico foi granulado em um granulador, em partículas de aproximadamente 6 mm para posterior produção da blenda.

Foi adicionado polipropileno maleatado e polietileno maleatado combinados, para atuarem como agentes de acoplamento nas amostras e melhorarem a ligação entre as fibras (30% em massa) e a mistura de resíduos plásticos, que foram aquecidas. Foram determinadas propriedades de tração, de impacto, além da formabilidade, que foi avaliada por termoformação. A resistência à tração da blenda contendo fibras foi aproximadamente 15% maior do que da blenda sem fibras. O módulo de elasticidade e a resistência ao impacto foram 55% e 35% maiores, respectivamente, para a blenda contendo fibras. Além disto, a blenda com fibras mostrou formabilidade satisfatória para formatos complexos.

De Rosa et al. (2011) inseriram fibras curtas de Phormium tenax em uma matriz polimérica biodegradável, poli(ácido lático) - PLA, com concentrações de fibras iguais a 20, 30 e 40% (em peso), e diâmetro entre 100 e 140 µm. Os compósitos foram produzidos em uma microextrusora de parafuso duplo, e os corpos de prova foram moldados por injeção. Estudaram-se propriedades mecânicas (estáticas e dinâmicas) e térmicas, além da morfologia dos compósitos, por meio de ensaios de tração, análise mecânica dinâmica (DMA), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Observou-se aumento do módulo de Young, conforme esperado, já que a adição de cargas restringe o movimento das cadeias poliméricas, aumentando sua rigidez. A adição das fibras piorou a resistência à tração, o que foi atribuído à fraca adesão entre fibras e matriz, não havendo transferência de tensão adequada da matriz para as fibras durante a solicitação mecânica, gerando vazios, fragilização das fibras, e descolamento entre fibras e matriz. Em geral, a resistência à tração em comparação ao módulo de Young, é mais dependente da adesão entre fibras e matriz. As fibras de Phormium tenax promoveram melhoria da propriedade de resistência ao desgaste, como foi observado nos valores de dureza Shore D; isto foi atribuído à dureza das fibras lignocelulósicas, que é maior que a do polímero termoplástico. Os resultados de TGA mostraram que a degradação térmica da Phormium tenax ocorreu em dois estágios principais, em que a maior parte da celulose se decompõe a 337 °C; a matriz de PLA tem seu pico de degradação a 350 °C; os compósitos de 20%, 30% e 40% têm seus picos de degradação a 341, 335 e 324 °C, respectivamente, ou seja, o aumento do teor de fibras causou diminuição da estabilidade térmica do compósito. Os resultados de DSC mostraram que a temperatura de transição vítrea (Tg) dos compósitos apresentou uma diminuição moderada em comparação à matriz; as fibras não causaram variação significativa nos picos, exceto para a temperatura de fusão, que diminuiu entre 5 e 7 °C em relação à matriz,

e esta oscilação pode ser útil na determinação da menor temperatura de processamento do compósito. O aumento do teor das fibras causou aumento na cristalinidade, foi observado no aumento do calor de cristalização e do calor de fusão; este aumento indica que ocorreu o efeito de nucleação das fibras na cristalização do PLA. O pico de cristalização a frio com a adição das fibras foi deslocado para temperaturas mais baixas, indicando que a presença das fibras promoveu a cristalização a frio do PLA. Um ligeiro aumento na cristalinidade também foi observado, devido ao efeito de nucleação das fibras, embora o alto teor de lignina em geral afete negativamente essa capacidade de nucleação das fibras. O pico de fusão duplo, segundo os autores, deve-se a um rearranjo lamelar durante a cristalização do PLA. A morfologia da fratura dos compósitos após ensaios de tração, por meio de MEV mostraram que superfícies sem deformação plástica nítida; além disto, houve descolamento entre fibras e matriz, crescente de acordo com o aumento do teor de fibras.

Puglia *et al.* (2013b) prepararam e caracterizaram compósitos de polipropileno reforçado com diferentes concentrações de fibras de *Phormium tenax*. A TABELA 8 apresenta um resumo dos resultados referentes às propriedades mecânicas do polipropileno puro (PP) e dos seus compósitos contendo nanofibras de *Phormium tenax*, em concentrações iguais a 20, 30 e 40% (em peso), representadas por PP20PH, PP30PH e PP40PH, respectivamente. Perceberam-se incrementos, ainda que pequenos, na resistência à tração com a adição das fibras. Conforme os resultados de TGA, a adição das fibras promoveu maior estabilidade térmica ao material, sendo observado maior conteúdo de resíduo de carvão a 600 °C para o compósito PP40PH, igual a 33% (em peso). A adição de fibras também elevou o grau de cristalinidade ( $X_c$ ), de 47,3% no caso da matriz pura, para 58,4% no caso do PP40PH.

|   | PURO E COM <i>PHORMIUM TENAX</i>   |                       |                |  |  |
|---|--|-----------------------|----------------|--|--|
|   | MATERIAL   | MÓDULO DE YOUNG (GPA) |                |  |  |
| _ | PP   | $35,24 \pm 0,3$       | $1,94 \pm 0,2$ |  |  |
|   | PP20PH   | $36,13 \pm 0,5$       | $2,94 \pm 0,3$ |  |  |
|   | PP30PH   | $35{,}80\pm0{,}5$     | $3,22 \pm 0,4$ |  |  |
|   | PP40PH   | $36,\!45 \pm 0,\!5$   | $4,19 \pm 0,4$ |  |  |
| _ | $\mathbf{E}_{\mathbf{O}} = \mathbf{D}_{\mathbf{U}} = $ |                       |                |  |  |

TABELA 8 - RESUMO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO PURO E COM *PHORMIUM TENAX* 

FONTE: PUGLIA et al. (2013b)

Fortunati *et al.* (2014) investigaram as propriedades de filmes de poli(ácido lático) – PLA modificado com o plastificante limoleno e reforçados com CNC de *Phormium tenax*, produzidos em uma microextrusora de parafuso duplo. Extraiu-se a celulose com tratamento químico seguido de hidrólise com ácido sulfúrico. Foram produzidos filmes binários (de polímero e 20% em peso de plastificante), e filmes ternários nos quais além dos elementos dos filmes binários, adicionaram-se duas diferentes concentrações de CNC: 1% e 3% (em peso). A caracterização dos filmes foi realizada em termos de propriedades térmicas, mecânicas, morfológicas e de molhabilidade, na qual se avaliou o efeito do teor de CNC e da sua combinação com o plastificante. Verificou-se que a presença de limoleno na matriz de PLA reduziu a Tg dos filmes, e aumentou a sua resposta plástica. Os compósitos ternários não tiveram sua transparência alterada e o plastificante manteve sua eficácia com a presença de CNC's. Além disto, as CNC's contrabalançaram o efeito de diminuição da cristalinidade ocasionada pelo plastificante, e também inibiram a difusão de água nos filmes. A adição de CNC aos filmes ocasionou aumento do módulo de Young e diminuição do alongamento à fratura, em relação à matriz pura de PLA, sendo afetados pelo teor de CNC. A desintegração dos filmes foi testada em escala de laboratório, a 58 °C e 50% de umidade, simulando-se condições de compostagem. A combinação de CNC e limoleno diminuiu sua taxa de desintegração, indicando a possível aplicação destes filmes biodegradáveis como embalagens para alimentos.

Pickering e Stoof (2017) investigaram o efeito de diferentes concentrações de fibras de *Phormium tenax* (10%, 20% e 30% em peso) em filamentos de polipropileno reciclado para impressão 3D. As fibras passaram por tratamento alcalino para remoção de componentes não celulósicos. Os filamentos com 30% de *Phormium tenax* apresentaram as melhores propriedades de tração, com resistência à tração e módulo de Young 77% e 275% superiores, respectivamente, em relação à matriz. Além disto, os filamentos mostraram uma redução de 84% no encolhimento, quando comparados à matriz.

Huang, Tighe e McDonald-Wharry (2019) inspecionaram, por meio de termografia pulsada, filamentos reforçados por fibras para impressão 3D. Os filamentos com diâmetro de 3 mm e comprimento de 300 mm foram produzidos com matriz de PLA e 30% (em peso) de *Phormium tenax*. Calor foi aplicado ao filamento e um detector infravermelho monitorou a decadência térmica; esta técnica permitiu identificar regiões com distribuição não uniforme das fibras, que poderiam ocasionar problemas na impressão.

Furtado, Flores-Sahagun e Jedyn (2019) desenvolveram compósitos de polipropileno maleatado (a partir de extrusão reativa de polipropileno, anidrido maleico e peróxido de ducumila) reforçado com fibras curtas de *Phormium tenax*. Foram produzidos

compósitos com as seguintes proporções: 20% de fibras e 70% de polipropileno, 30% de fibras e 60% de polipropileno, e 35% de fibras e 55% de polipropileno, com 10% de polipropileno maleatado em todas as combinações. As mesmas proporções foram aplicadas em compósitos contendo chapa de alumínio. Os autores observaram o potencial dos materiais desenvolvidos em inovação incremental de produtos, considerando-se fatores como coloração, brilho, textura, exalação de odor, propriedades antioxidantes, densidade, processamento e homogeneidade das fibras nos compósitos, favoráveis à sua implementação.

Palanisamy *et al.* (2021) desenvolveram compósitos de borracha natural e fibras curtas *in natura* de *Phormium tenax*, dispostas aleatoriamente, em várias concentrações (10%, 20% e 30%) e comprimentos (6, 10 e 14 mm), utilizando um moinho de dois rolos. Os melhores resultados em termos de propriedades de tração, rasgo, dureza e resistência à abrasão foram obtidos para as fibras de 6 mm, conforme o aumento do conteúdo de fibras nos compósitos.

De Rosa, Santulli e Sarasini (2010) investigaram o comportamento à tração e à flexão de compósitos de epóxi reforçados com fibras de *Phormium tenax* sem tratamento. Foram produzidas duas séries de laminados com o mesmo teor de reforço (20% em peso), organizadas como fibras curtas ou quase unidirecionais (longas). Para fabricar os compósitos, um molde de 250 mm x 250 mm foi revestido com uma fina camada de álcool polivinílico como agente desmoldante. As fibras curtas foram aleatoriamente posicionadas no molde, onde uma mistura de resina e endurecedor foi aplicada para impregnar as fibras. Após fechar o molde com outra peça de alumínio, a cura ocorreu por 24 horas à temperatura ambiente, seguida de uma pós-cura de 24 horas a 70 °C. Para os compósitos quase unidirecionais, as fibras contínuas foram alinhadas manualmente antes da impregnação. Os compósitos reforçados com fibras quase unidirecionais apresentaram maiores valores de módulo e resistência tanto sob carga de tração quanto de flexão, em comparação com a resina epóxi pura, como se observa na FIGURA 33.





De Rosa, Santulli e Sarasini (2010) observaram que a adição de fibras de Phormium tenax aumentou o módulo de elasticidade em todos os compósitos, independentemente do arranjo das fibras e do tipo de carga aplicada. No entanto, o arranjo das fibras influenciou tanto a resistência à tração quanto a resistência à flexão. Especificamente, as fibras quase unidirecionais melhoraram a resistência à tração e à flexão da resina pura em 25% e 32%, respectivamente. Por outro lado, a adição de fibras curtas de Phormium tenax teve efeito insignificante na resistência à flexão, e reduziu a resistência à tração em aproximadamente 40%. Este resultado, segundo os autores, não foi totalmente inesperado, pois estudos anteriores demonstraram que as propriedades mecânicas de compósitos reforçados com fibras curtas são fortemente influenciadas não apenas pelo teor de fibras, mas também pelo comprimento e orientação das fibras. Em compósitos de fibras descontínuas, a tensão ao longo da fibra não é uniforme, e é necessário um comprimento crítico de fibra para uma transferência eficaz de tensão entre a fibra e a matriz, o qual depende das características do sistema fibra-matriz e da qualidade da interface entre ambos. No caso estudado, segundo os autores, o comprimento de fibra utilizado (20 mm), pode não ter sido o ideal para este tipo de compósito, sugerindo a necessidade de investigações adicionais. A redução na resistência à tração também poderia ser atribuída ao fato de que apenas uma pequena parte das fibras estava orientada na direção da carga nestes laminados, funcionando como possíveis defeitos. Este fenômeno pode ter sido uma consequência do processo de fabricação, que resultou em uma distribuição não uniforme das fibras no compósito, criando áreas ricas em resina e emaranhados de fibras, ambos prejudiciais para a resistência do compósito.

#### 2.5.4 Compósitos e nanocompósitos poliméricos contendo celulose

Feitosa (2019) produziu compósitos de matriz de celulose de caules de *Peperomia pellucida* associada a dois diferentes polímeros condutores, o poli(o-metoxianilina) (POMA) e o poli(o-etoxianilina) (POEA) por síntese interfacial. Foi observado que o compósito POMA/celulose apresentou picos em posições angulares semelhantes às dos polímeros puros (FIGURA 34), sugerindo que o POMA cresceu na superfície da celulose. Houve um leve deslocamento para ângulos de Bragg maiores nos picos do POMA e para ângulos menores nos picos da celulose, sugerindo uma possível interação química entre os componentes durante a polimerização *in situ* do polímeros puros, porém em menor quantidade e com maior definição do que os observados no compósito POMA/celulose. Destaca-se o pico em 22,4°, correspondente à celulose, que apresentou uma intensidade significativamente maior em comparação aos demais picos; esta maior intensidade pode estar relacionada à quantidade relativa mais elevada de celulose na composição total do compósito.





No trabalho de Feitosa (2019), a cristalinidade dos polímeros condutores sintetizados foi calculada por meio do método de deconvolução dos picos, aplicando funções Gaussianas para representar as fases cristalina e amorfa. Este procedimento resultou em uma cristalinidade de 62 ( $\pm$  2) % para o POMA e de 60  $\pm$  2% para o compósito

POMA/celulose. No caso do POEA, a cristalinidade foi de  $63 \pm 2\%$ , enquanto o compósito POEA/celulose apresentou uma cristalinidade de  $67 \pm 2\%$ .

Silva (2021) desenvolveu filmes de poli(álcool vinílico)com a incorporação de extratos de plantas, incluindo amburana de cambão, angico de caroço, cajueiro, jurema preta e pau ferro, com 1%, 5%, 10% e 15% de extrato. O autor observou, por meio do difratograma do poli(álcool vinílico) puro, a presença de dois picos de difração. O primeiro, mais intenso, foi identificado na região de 19°, correspondente ao plano cristalográfico (110), enquanto o segundo apareceu em torno de 40°, referente ao plano (220). Ao analisar os difratogramas dos filmes contendo extratos vegetais, Silva (2021) identificou uma diminuição na intensidade dos picos em comparação com o polímero puro, sugerindo uma redução do grau de cristalinidade após a incorporação dos extratos, como pode ser verificado na FIGURA 35.

FIGURA 35 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DO FILME DE POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) PURO E INCORPORADO COM 1 E 5% (M/M) DE EXTRATOS VEGETAIS



Silva (2021) também identificou, por meio de espectroscopia FTIR, as principais bandas das ligações químicas presentes no poli(álcool vinílico). A banda larga entre 3500 e 3200 cm<sup>-1</sup> foi atribuída ao estiramento das ligações O-H, enquanto as bandas em 1650 e 1320 cm<sup>-1</sup> foram relacionadas aos estiramentos C=O e C-O dos grupos acetato residuais. O pico na faixa de 2937-2870 cm<sup>-1</sup> foi atribuído ao estiramento C-H, e as bandas entre 1461 e 1417 cm<sup>-1</sup> e em 1254 cm<sup>-1</sup> foram associadas, respectivamente, ao dobramento (CH)-CH<sub>2</sub> e ao estiramento =C-O-C. A FIGURA 36 apresenta os espectros dos filmes de poli(álcool vinílico) puro e daqueles com adição de 1% e 5% de extratos vegetais.



FIGURA 36 - ESPECTROS FTIR DOS FILMES ADITIVADOS COM EXTRATOS VEGETAIS

FONTE: SILVA (2021)

Silva (2021) observou que a adição de extratos vegetais ao poli(álcool vinílico) não causou diferenças significativas nas bandas características do polímero, independentemente da concentração adicionada. Este comportamento foi atribuído à similaridade entre as bandas dos extratos vegetais e do poli(álcool vinílico), além da baixa concentração dos aditivos. Para avaliar pequenas diferenças nas vibrações químicas devido à presença do material vegetal, foi realizada uma análise de componentes principais (PCA). Silva (2021) em análise de DRX observou, por meio do difratograma do poli(álcool vinílico) puro, a presença de dois picos de difração. O primeiro, mais intenso, foi identificado na região de 19°, correspondente ao plano cristalográfico (110), enquanto o segundo apareceu em torno de 40°, referente ao plano (220). Ao analisar os difratogramas dos filmes contendo extratos vegetais, Silva (2021) identificou uma diminuição na intensidade dos picos em comparação com o polímero puro, sugerindo uma redução do grau de cristalinidade após a incorporação dos extratos.

Caldeira (2013) produziu nanocompósitos utilizando como reforço celulose bacteriana e celulose de grama em matriz de poli(álcool vinílico), e obteve os difratogramas de DRX para nanocompósitos com concentrações crescentes de nanocelulose, variando de 1 a 7%, e para o poli(álcool vinílico) puro. O autor observou um amplo pico por volta de 19,4°, associado à estrutura ortorrômbica semicristalina do álcool polivinílico. A intensidade deste pico diminuiu com a adição de nanocelulose à matriz polimérica, indicando que, devido à maior cristalinidade da nanocelulose em comparação

com o polímero puro, o aumento do teor de nanocelulose resultou em um aumento gradual na cristalinidade do compósito. Caldeira (2013) apontou que, dentre os materiais produzidos em seu estudo, a membrana de poli(álcool vinílico) reforçada com 7% em massa de celulose bacteriana apresentou a maior resistência à tração, alcançando 0,9619 MPa, seguida pela membrana de celulose vegetal com 7% em massa, que obteve 0,7232 MPa. A adição de 1% de nanofibras elevou a resistência do filme de poli(álcool vinílico) em 12% em relação ao material puro, enquanto a incorporação de 7% resultou em um aumento de até 58%.

Fortunati *et al.* (2014) desenvolveram filmes bionanocompósitos poli(ácido lático) – PLA com a adição de limoneno como plastificante e reforçados com nanocristais de celulose de *Phormium tenax*. Os filmes foram preparados utilizando uma microextrusora de rosca dupla. Os nanocristais de celulose foram extraídos por um processo químico seguido de hidrólise com ácido sulfúrico. Filmes binários e ternários contendo 20% em massa de plastificante e/ou CNC em concentrações de 1% e 3% em massa foram produzidos. Como se observa na TABELA 9, a adição de CNC aumentou o módulo de Young em comparação com a matriz de PLA, mas reduziu o alongamento na ruptura, indicando uma natureza mais frágil dos compósitos binários. Nas formulações contendo tanto CNC quanto limoneno, a presença de 3% de CNC elevou o módulo de Young e manteve a plasticidade, com um alongamento de até 272%, demonstrando o potencial das formulações ternárias para aplicação como filmes de embalagem.

|                  |                         | I LA               |                        |                    |             |
|------------------|-------------------------|--------------------|------------------------|--------------------|-------------|
| AMOSTRAS         | $\sigma_{\gamma}$ (MPa) | ε <sub>γ</sub> (%) | $\sigma_{\beta}$ (MPa) | ε <sub>β</sub> (%) | E (MPa)     |
| PLA              | $46 \pm 9$              | $3,4 \pm 1$        | $44 \pm 7$             | $129\pm20$         | $1650\pm80$ |
| PLA_1CNCph       | $43 \pm 3$              | $3,9 \pm 1$        | $25 \pm 2$             | $61 \pm 3$         | $2000\pm40$ |
| PLA_3CNCph       | $40 \pm 5$              | $3,0 \pm 1$        | $29\pm3$               | $38 \pm 4$         | $2550\pm60$ |
| PLA 20Lim        | $20\pm 6$               | $2,6 \pm 1$        | $12 \pm 2$             | $258\pm50$         | $930\pm80$  |
| PLA_20Lim_1CNCph | $16 \pm 3$              | $1,5 \pm 1$        | $16 \pm 4$             | $288\pm55$         | $680\pm50$  |
| PLA_20Lim_3CNCph | $22 \pm 3$              | $2,6 \pm 1$        | $23\pm 6$              | $272\pm70$         | $1050\pm55$ |
|                  | DON                     |                    | 1 (2014)               |                    |             |

TABELA 9 - RESULTADOS DE TESTES DE TRAÇÃO PARA PLA E BIONANOCOMPÓSITOS DE PLA

FONTE: FORTUNATI et al. (2014)

Spagnol (2013) produziu filmes nanocompósitos de poli(álcool vinílico) com diferentes cargas, tais como nanocristais de (CW) e nanocristais modificados por anidrido maleico (CWAM), anidrido succínico (CWAS), anidrido ftálico (CWAF), anidrido acético (CWAA). O autor observou que, nos filmes dos nanocompósitos com CW, CWAM, CWAS e CWAA, houve um leve deslocamento do pico de difração em 20, de 22,47° para

22,6°, com aumento de intensidade à medida que a quantidade de nanocristais foi ampliada. Quando 6% e 9% do biopolímero foram adicionados, surgiram picos em 14,8° e 16,5°, característicos dos nanocristais, confirmando a presença do biopolímero no compósito. Entretanto, para os filmes contendo 3%, 6% e 9% de CWAF, não houve incremento significativo na intensidade do pico em  $2\theta = 22,6^\circ$ , nem o aparecimento dos picos em 14,8° e 16,5°. Isto foi atribuído à baixa cristalinidade da CWAF, resultando em picos de menor intensidade nestes ângulos.

Spagnol (2013) também comparou os filmes nanocompósitos de poli(álcool vinílico) contendo diferentes cargas, quanto às suas propriedades mecânicas. Em todos os filmes, a adição de CW, CWAS e CWAF resultou em um aumento na tensão de ruptura e no módulo de elasticidade, refletindo maior rigidez do material. Observou-se também uma diminuição significativa na deformação à medida que a quantidade destes componentes aumentou nos filmes. Este incremento na rigidez foi atribuído às intensas interações entre os biopolímeros e a matriz polimérica, o que limitou a mobilidade das cadeias poliméricas.

# **3 JUSTIFICATIVAS**

O uso crescente de polímeros em diversos setores da indústria tem sido impulsionado pela produção de compósitos e nanocompósitos, que permitem a melhoria das propriedades termomecânicas dos materiais por meio de cargas de reforço. A busca por fontes renováveis e de baixo custo para a produção de novos materiais é fundamental para atender às demandas ambientais e econômicas atuais.

Neste contexto, o reforço de poli(acetato de vinila) – PVAc com nanocelulose extraída da *Phormium tenax* se destaca como uma abordagem promissora. A extração de nanocelulose desta planta por meio de técnicas menos agressivas ao meio ambiente, com a utilização de hidróxido de sódio a elevada temperatura e pressão, também se mostra como uma novidade.

O PVAc é um polímero de baixo custo, conhecido por sua alta adesividade e a introdução de celulose nanofibrilada (CNF) em sua matriz abre novas possibilidades de aplicações. A *Phormium tenax*, uma planta notoriamente resistente, tem sido pouco explorada, mas suas propriedades mecânicas excepcionais a tornam um material de grande interesse.

O PVAc é amplamente utilizado em diversas aplicações industriais, como adesivos, filmes, revestimentos e emulsões, devido à sua excelente adesividade e capacidade de formar filmes flexíveis. Sua versatilidade é um dos fatores que o torna atraente para o desenvolvimento de novos materiais, especialmente em compósitos. No entanto, suas propriedades mecânicas, como resistência ao impacto e à tração, podem ser limitadas em algumas aplicações exigentes.

A incorporação de CNF ao PVAc pode melhorar significativamente seu desempenho, uma vez que as nanofibras de celulose são conhecidas por sua alta rigidez, resistência e baixo peso. Elas podem atuar como reforço na matriz polimérica, aumentando a resistência mecânica, a estabilidade térmica e a durabilidade do material. Além disto, a CNF pode proporcionar propriedades adicionais, como maior resistência à umidade e maior estabilidade dimensional, o que amplia as aplicações do compósito em ambientes com variações de temperatura e umidade.

Ao utilizar CNF proveniente de *Phormium tenax*, a pesquisa se torna ainda mais promissora, uma vez que as fibras desta planta possuem características mecânicas excepcionais, como alta resistência à tração e rigidez, além de serem um recurso renovável e de baixo custo. A combinação de PVAc com CNF de *Phormium tenax* pode resultar em compósitos com propriedades aprimoradas, adequados para uma gama mais ampla de aplicações, incluindo embalagens sustentáveis.

Além disto, ao comparar as CNF's de *Phormium tenax* com suas fibras convencionais, observa-se que o nanomaterial possui uma área superficial significativamente maior, conferindo-lhe um potencial de reforço superior, mesmo em baixas concentrações. Isto pode resultar em melhorias substanciais nas propriedades dos compósitos produzidos.

A produção de nanocompósitos *in situ*, através da polimerização em emulsão do PVAc na presença de nanocelulose de *Phormium tenax*, é uma inovação que elimina a necessidade de etapas adicionais para a preparação do nanomaterial, simplificando o processo produtivo. A técnica de polimerização em emulsão, além de ser simples, oferece vantagens como a possibilidade de controle das propriedades finais do compósito.

Por meio de uma caracterização aprofundada da *Phormium tenax* e dos nanocompósitos resultantes, poderão ser identificadas novas aplicações para estes materiais, expandindo ainda mais o potencial de uso da *Phormium tenax* e do PVAc reforçado com CNF em diversos setores da indústria.

### **4 OBJETIVOS**

#### 4.1 OBJETIVO GERAL

Preparar, caracterizar nanofibras de *Phormium tenax* e utilizá-las na produção *in situ* de nanocompósitos por meio da polimerização em emulsão de acetato de vinila na presença de nanoceulose.

# 4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar a cinética de secagem das folhas de *Phormium tenax*, com convecções forçada e natural;

 Realizar 4 tratamentos químicos a fim de remover lignina, extrativos, pectina e hemicelulose, e, assim, liberar celulose para posterior obtenção celulose nanofibrilada (CNF) de *Phormium tenax* por meio de desfibrilação mecânica;

- Realizar a caracterização química parcial das fibras após os tratamentos químicos, por meio da determinação dos teores de lignina e de extrativos totais, além de caracterizá-las por meio de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier, Análise Termogravimétrica e Microscopia Eletrônica de Varredura, a fim de verificar se houve remoção de componentes não celulósicos de sua composição;

- Caracterizar CNF de *Phormium tenax* após desfibrilação mecânica por meio de Difração de Raios-X, Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier, Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia Eletrônica de Transmissão, para investigar a cristalinidade das amostras, identificar as diferenças decorrentes dos tratamentos químicos nas polpas e verificar a presença de celulose em escala nanométrica;

 Analisar a celulose comercial Exilva por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia Eletrônica de Transmissão para conhecer suas características morfológicas e dimensionais;

- Produzir nanocompósitos com matriz de poli(acetato de vinila) a partir da polimerização de acetato de vinila em emulsão, na presença de suspensão de CNF de *Phormium tenax* em concentrações iguais a 1%, 2%, 3%, 4% e 5%, e na presença de celulose comercial Exilva nestas mesmas concentrações;

- Caracterizar os nanocompósitos por meio de ensaios de tração, Difração de Raios-X, Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier e Microscopia Eletrônica de Varredura, a fim de investigar as alterações causadas pela interação entre reforço e matriz, em termos de resistência à tração, cristalinidade e possíveis aglomerações.

# **5 HIPÓTESE**

Considerando-se que a *Phormium tenax* é uma fibra com excelentes propriedades mecânicas, a nanocelulose obtida a partir desta planta através de um processo simples e mais amigável ambientalmente, em relação a outros, como os de Di Giorgio *et al.* (2020), tem potencial para reforçar matrizes pouco resistentes como o poli(acetato de vinila). A preparação de nanocompósitos *in situ* através da polimerização em emulsão na presença de nanocelulose é vantajosa, pois permite a obtenção do polímero reforçado na forma de emulsão, evitando a necessidade da preparação do nanocompósito em etapa posterior e facilitando a sua aplicação final.

# **6 METODOLOGIA**

# 6.1 MATERIAIS

As folhas de *Phormium tenax* utilizadas no presente estudo foram coletadas no município de Quatro Barras/PR, em julho de 2019. O solo onde a *Phormium tenax* foi plantada nunca recebeu fertilizantes ou produtos químicos, apenas matéria orgânica.

Para os tratamentos químicos foram utilizados NaOH e etanol (P.A) da marca Sigma-Aldrich (Merck).

Durante a caracterização química parcial, para a determinação do teor de extrativos totais utilizaram-se etanol e tolueno (P.A) da marca Sigma-Aldrich (Merck), e para a determinação do teor de lignina utilizou-se ácido sulfúrico (P.A) da marca Sigma-Aldrich (Merck).

Nas reações de polimerização foram utilizados acetato de vinila (99% P.S), persulfato de amônio (P.A) e dodecil sulfato de sódio (P.A) da marca Êxodo Científica; além disto, utilizou-se água destilada para autoclave da marca Asfer.

Para a produção de microcompósitos utilizou-se a celulose comercial microfibrilada Exilva F, fornecida pela empresa Borregaard, obtida a partir de uma madeira de *Pinus*.

# 6.2 MÉTODOS

# 6.2.1 Microscopia óptica das folhas de Phormium tenax

As micrografias de microscopia óptica foram obtidas por meio de um microscópio óptico CE, com aumento de 100 vezes (objetiva de 10 x), no Laboratório de Biologia da Faculdade Municipal Franco Montoro, em Mogi Guaçu/SP.

#### 6.2.2 Secagem das folhas de *Phormium tenax*

As folhas de *Phormium tenax* foram cortadas em quadrados de aproximadamente 5 cm x 5 cm e secadas por convecção mecânica em uma estufa com circulação e renovação de ar, na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Ponta Grossa. Determinoou-se o teor médio de umidade inicial das folhas pelo método de secagem em estufa a 105 °C  $\pm$  3 °C durante 24 horas (AMERI *et al.*, 2020; VIMERCATI *et al.*, 2020).

Registraram-se as massas inicial  $(m_{imida})$  e final  $(m_{seca})$  das amostras, possibilitando, assim, o cálculo da umidade inicial por meio da equação (17).

$$X_0 = \frac{m_{iimida} - m_{seca}}{m_{seca}}$$
(17)

As temperaturas escolhidas para o processo de secagem com fluxo de ar constante foram 70  $\pm$  2 °C, 90  $\pm$  2 °C e 100  $\pm$  2 °C. A massa inicial das amostras, para cada temperatura, foi de 50  $\pm$  0,3 g. As pesagens foram realizadas periodicamente em uma balança eletrônica digital com precisão de 0,1 g, em intervalos de 5 minutos, até que se atingisse uma massa constante. A razão de umidade (ou valor adimensional do teor de umidade) foi calculada pela equação (18), conforme descrito por Onwude *et al.* (2017).

$$RU = \frac{X_t - X_e}{X_0 - X_e}$$
(18)

em que  $X_t$ ,  $X_e$  e  $X_0$  representam, respectivamente, os teores de umidade para cada tempo de pesagem, para o tempo inicial e para o tempo de equilíbrio.

A difusividade efetiva da umidade nas folhas de *Phormium tenax* foi determinada para cada processo de secagem, por meio do ajuste dos dados experimentais ao modelo de difusão líquida com aproximação por três termos (equação (19)), que considera a ausência de resistência térmica e uma distribuição inicial uniforme de água. Esta equação é a solução analítica da Segunda Lei de Fick, assumindo que a forma geométrica do material se assemelha a uma placa plana (AMERI *et al.*, 2020; MARTÍN-GÓMEZ *et al.*, 2018).

$$RU = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \exp\left(-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 D_{ef} t}{4L^2}\right)$$
(19)

em que  $D_{ef}$ , *n*, *t* e *L* representam, respectivamente, a difusividade efetiva, um número inteiro positivo, o tempo e o comprimento característico (que, neste trabalho, equivale à metade da espessura da amostra – 0,5 mm). Para períodos prolongados de secagem, quando RU < 0,6, a equação (18) pode ser simplificada ao primeiro termo da série, sendo esta simplificação expressa pela equação (20).

$$RU = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 D_{ef} t}{4L^2}\right)$$
(20)

Linearizando-se a equação (20) e plotando-se Ln(RU) em função do tempo para cada condição de secagem, a inclinação da reta de regressão linear ( $\alpha$ ) possibilitou o cálculo de  $D_{ef}$ , conforme indicado na equação (21).

$$\alpha = \frac{\pi^2 D_{ef}}{4L^2} \tag{21}$$

A energia de ativação do processo de secagem foi determinada pela Equação de Arrhenius (equação (22)), que relaciona a difusividade efetiva com a temperatura (AMERI *et al.*, 2020; KOUKOUCH *et al.*, 2017).

$$D_{ef} = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{22}$$

onde  $D_0$ ,  $E_a$ ,  $R \in T$  representam, respectivamente, o fator de Arrhenius, a energia de ativação, a constante universal dos gases e a temperatura absoluta. Reescrevendo-se a equação (22) e aplicando-se o logaritmo natural em ambos os lados, obteve-se:

$$Ln(D_{ef}) = Ln(D_0) - \frac{E_a}{RT}$$
(23)

Ao plotar-se Ln(D<sub>ef</sub>) em função do inverso da temperatura absoluta para todos os processos de secagem (70 °C, 90 °C e 100 °C), a inclinação da linha de regressão linear forneceu o valor de  $-E_a/R$ .

Os modelos matemáticos utilizados para estimar as curvas de secagem incluíram os modelos de Newton Lewis (equação (24)), Page (equação (25)), Henderson e Pabis (equação (26)) e Logarítmico (equação (27)) (VIMERCATI *et al.*, 2018; HORUZ *et al.*, 2017).

$$RU = \exp\left(-kt\right) \tag{24}$$

$$RU = \exp\left(-k t^n\right) \tag{25}$$

$$RU = a \exp\left(-kt\right) \tag{26}$$

$$RU = a \exp(-kt) + bt \tag{27}$$

onde t representa o tempo de secagem, a e b são os coeficientes dos modelos, enquanto k e n correspondem às constantes de secagem.

Além da secagem por convecção forçada em estuda, também foi realizada a secagem por convecção natural das folhas de *Phormium tenax*, por se tratar do tipo de secagem empregado no presente trabalho previamente aos tratamentos químicos. A massa inicial total de cada amostra foi de  $50 \pm 0.3$  g. Pesagens periódicas foram realizadas em uma balança eletrônica digital com precisão de 0.1 g, a intervalos de 24 horas, até que se alcançasse uma massa constante. As equações utilizadas foram as mesmas descritas para a secagem por convecção forçada.

Para os ajustes dos modelos matemáticos, os coeficientes (a, b) e as constantes de secagem (k, n) foram determinados utilizando o software Origin<sup>®</sup> 2016, por meio de ajuste não linear, aplicando a Regressão de Distância Ortogonal como algoritmo de iteração.

# 6.2.3 Extração de nanocelulose das fibras de Phormium tenax

As folhas de *Phormium tenax*, colhidas em junho de 2019, são apresentadas na FIGURA 37, antes e depois da secagem com convecção natural na cidade de Ponta Grossa/PR.



FONTE: O autor (2021)

Em janeiro de 2021, as folhas secas foram cortadas manualmente em tiras de cerca de 5 cm de comprimento e passaram por quatro tratamentos químicos (QUADRO 5) no Laboratório de Química da Madeira da UFPR. O objetivo desses tratamentos foi remover lignina, extrativos, pectina e hemicelulose, a fim de liberar a celulose para, posteriormente, obter CNFs por meio de desfibrilação mecânica. As condições gerais dos tratamentos foram hidromódulo de 1:4, a 140 °C durante 1 hora, em cápsulas de 2 L dispostas em um reator rotativo de aço inoxidável (REGMED), composto por 4 cápsulas internas, aquecido eletricamente e dotado de sistema de controle automático de tempo e temperatura, a 2,5 rpm, à pressão de 2,8 kgf/cm<sup>2</sup>.

|                   | DESCRIÇÃO                    | REFERÊNCIA                         |  |
|-------------------|------------------------------|------------------------------------|--|
| Tratamento 1 (T1) | Folhas e água                |                                    |  |
|                   | Organosolv (etanol)          | Adaptado do Roblos et al           |  |
| Tratamento 2 (T2) | Etanol: água – 70: 30        | Adaptado de Robles et di. $(2018)$ |  |
|                   | 46% etanol sobre massa seca  | (2018)                             |  |
| Tratamonto 2 (T2) | Álcali                       |                                    |  |
| fratamento 5 (15) | 15% NaOH P.A                 |                                    |  |
|                   | Álcali + Organosolv (etanol) | Adaptado do Porbanu et al          |  |
| Tratamento 4 (T4) | 15% de NaOH                  | Adaptado de Bernand <i>et di.</i>  |  |
|                   | 46% etanol sobre massa seca  | (2018)                             |  |
|                   | EQNITE: $Q_{\text{exc}}$     |                                    |  |

QUADRO <u>5</u> - TRATAMENTOS QUÍMICOS DAS FIBRAS DE *PHORMIUM TENAX* 

FONTE: O autor (2021)

Na segunda etapa a polpa bruta foi filtrada, com descarte da fração líquida e lavagem com água destilada da fração sólida (polpa bruta), em um desfibrador de discos tipo Bauer (REGMED) atmosférico (não pressurizado), com capacidade de 60 L, 7 kW de potência motora para acionamento, onde a massa fibrosa foi lavada e desagregada com rotação de 1725 rpm em baixa consistência (0,05% - base massa seca), para remoção de licor de cozimento residual (FIGURA 38) seguida de centrifugação.

#### FIGURA 38 - PHORMIUM TENAX APÓS ENXÁGUE



FONTE: O autor (2021)

A terceira etapa consistiu na desfibrilação mecânica em um moinho Super Mascolloider, de modelo Masuko Sangyo, com uma distância de 0,1 mm entre os discos, à rotação de 1500 rpm, e consistência de 1%, sendo aplicado número de passes igual a 10 para as polpas obtidas a partir de T1 e T2, e igual a 5 para aquelas obtidas a partir de T3 e T4. Experiências anteriores com fibras tais como a jacitara, a paina, o coco, o capim-dos-pampas, pupunha, mostraram que 10 passes são suficientes para a obtenção da CNF de boa qualidade (FRANCO *et al.*, 2019; SILVA, 2018; SANLORENZI, 2018).

Posteriormente foram produzidos filmes por meio da técnica de *casting* com a nanocelulose em suspensão extraída a partir de cada tratamento, para a sua caracterização.

# 6.2.4 Caracterização da polpa bruta de Phormium tenax

#### 6.2.4.1 Caracterização Química Parcial da Phormium tenax

Foram determinados os teores de extrativos totais e de lignina das fibras de *Phormium tenax* após os tratamentos químicos, ou seja, das polpas brutas P1, P2, P3 e P4, obtidas a partir dos tratamentos T1, T2, T3 e T4, respectivamente, assim como da serragem de suas folhas secas *in natura*, no Laboratório de Química da Madeira da UFPR. A serragem foi produzida em um moinho de facas Marconi, e a amostra foi coletada do material retido em uma peneira com malha 60.

O teor de extrativos totais foi determinado conforme a norma TAPPI T264. Primeiramente, pesaram-se 2 gramas secos de cada amostra, que foram colocados em cartuchos de extração e inseridos no extrator Soxhlet. Duas pedrinhas de porcelana foram adicionadas a cada balão volumétrico, ao qual foram acrescentados 200 mL de uma solução 1:2 de etanol-tolueno. A bancada permaneceu em operação por 6 horas, e, após esse período, os cartuchos foram retirados e deixados para secar em uma estufa Quimis, a fim de eliminar o excesso de solvente. Em seguida, adicionaram-se 200 mL de etanol a 95% em cada balão volumétrico, o sistema foi remontado e a bancada operou por mais 4 horas. Após isto, os cartuchos foram retirados para eliminar o solvente residual. O conteúdo de cada cartucho foi transferido para Erlenmeyers, aos quais foram adicionados 500 mL de água destilada fervente, tampados com vidro de relógio e colocados em banhomaria (SL-150) a cerca de 100 °C por 1 hora. Os cadinhos filtrantes a serem usados foram secados em estufa e deixados no dessecador para esfriar; depois foram pesados em balança analítica. O material de cada Erlenmeyer foi filtrado nesses cadinhos, que foram mantidos em estufa por 24 horas e, após esse período, transferidos para o dessecador para esfriar. Finalmente, cada cadinho foi pesado novamente em balança analítica.

O teor de extrativos totais ( $T_{ET}$ ) foi determinado pela equação (28).

$$T_{ET} = \frac{P_{as} - (P_{ac} - P_c)}{P_{as}} \times 100$$
(28)

em que  $P_{as}$ ,  $P_{ac}$  e  $P_c$  representam, respectivamente, a massa da amostra seca, a massa da amostra somada à do cadinho filtrante e a massa do cadinho filtrante.

O teor de lignina foi determinado conforme as normas TAPPI T13-os-54 e T222. Primeiramente, pesou-se 1 grama seco de cada amostra e seguiram-se as mesmas etapas de extração utilizadas na determinação de extrativos totais. Os cadinhos filtrantes foram colocados em estufa, depois em dessecador e, posteriormente, pesados. Cada amostra dos cartuchos foi transferida para béqueres, aos quais foram adicionados 15 mL de ácido sulfúrico a 72%. A mistura foi agitada suavemente a cada 15 minutos, durante 2 horas de contato com o ácido. Após esse período, a mistura ácido-amostra foi transferida para Erlenmeyers, com a adição de 560 mL de água destilada aquecida entre 90 e 100 °C. Os Erlenmeyers foram mantidos em banho-maria a aproximadamente 100 °C por 4 horas. Após o resfriamento, as misturas foram filtradas nos cadinhos filtrantes, utilizando-se água destilada e uma bomba a vácuo Fisatom, de modelo 825T. Os cadinhos com o material residual permaneceram em estufa por 24 horas para secar e foram pesados após esfriarem no dessecador.

O teor de lignina  $(T_L)$  foi determinado pela equação (29).
$$T_L = \frac{P_{ac} - P_c}{P_{as}} \times 100 \tag{29}$$

em  $P_{ac}$  e  $P_c$  representam, respectivamente, a massa da amostra somada à do cadinho filtrante e a massa do cadinho filtrante.

## 6.2.4.2 Análise Termogravimétrica (TGA) da Polpa Bruta de Phormium tenax

As medidas de TGA foram realizadas no complexo de laboratórios multiusuários da Universidade Estadual de Ponta Grossa (C-LABMU UEPG), por meio de um analisador de temperatura, de marca Setaram e modelo Labsys Evo.

As taxas de aquecimento e de resfriamento para as análises foram de 10 °C/min e a temperatura final foi de 900 °C, em atmosfera de nitrogênio.

Os dados foram tratados no software Origin<sup>®</sup> 2019, para obtenção das curvas de TGA e da primeira derivada da variação de massa em relação ao tempo (DTG), bem como para a determinação das temperaturas de *onset* e *endset* dos eventos térmicos registrados.

## 6.2.4.3 Espectroscopia FTIR da polpa bruta de Phormium tenax

As análises de espectroscopia FTIR foram realizadas no C-LABMU UEPG, utilizando um espectrômetro infravermelho modelo IRPrestige-21, equipado com acessório de refletância difusa DRS-8000/Shimadzu, em modo de transmitância.

Foram realizados 64 scans, com resolução de 2 cm<sup>-1</sup>, e o intervalo de medição variou de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>.

## 6.2.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da polpa bruta de Phormium tenax

As análises de Microscopia Eletrônica foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (CME-UFPR). Foi utilizado o equipamento da marca FEI e modelo Quanta FEG 450. As superfícies das amostras foram metalizadas com ouro e foram aplicadas magnificações de 100, 500, 1500 e 3500 vezes.

Além disto, analisou-se a composição do material por meio da técnica de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), utilizando-se a tecnologia Tru-Q<sup>®</sup>

desenvolvida pela Oxford Instruments, que permite a identificação de elementos em tempo real.

6.2.5 Caracterização da celulose nanofibrilada (CNF) de Phormium tenax

6.2.5.1 DRX das polpas tratadas de Phormium tenax após desfibrilação mecânica

As medidas de DRX foram realizadas no C-LABMU UEPG, por meio de um difratômetro de Raio-X, de modelo Ultima IV/Rigaku, com varredura contínua e análise rasante.

O intervalo de 20 foi iniciado em 5,00° e finalizado em 90,01°, com um passo de 0,6 graus e velocidade de 96 s.step<sup>-1</sup>. O comprimento de onda utilizado foi de 1,541 Å, com tensão de 45 kV e corrente de 35 mA.

O índice de cristalinidade (*CrI*) das amostras foi calculado conforme a equação de Segal (SEGAL *et al.*, 1959).

$$CrI = \frac{(I_{002} - I_{am})}{I_{002}} \times 100$$
(30)

em que  $I_{002}$  e  $I_{am}$  referem-se, respectivamente, aos picos de difração no plano cristalográfico (002) e à mínima intensidade.

6.2.5.2 Espectroscopia FTIR das polpas tratadas de *Phormium tenax* após desfibrilação mecânica

As medições de espectroscopia FTIR foram realizadas no C-LABMU UEPG, utilizando um espectrômetro de infravermelho modelo IRPrestige-21, equipado com o acessório de refletância difusa DRS-8000 da Shimadzu. As análises foram feitas no modo de transmitância, com 64 varreduras (*scans*) e resolução de 2 cm<sup>-1</sup>, cobrindo a faixa de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>.

6.2.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da CNF de Phormium tenax

As análises de Microscopia Eletrônica foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (CME-UFPR), da celulose nanofibrilada de *Phormium tenax* obtida a

partir do tratamento 3 (CNF-T3) e tratamento 4 (CNF-T4), já que os tratamentos 1 e 2 não apresentaram consistência de gel.

Também foram realizadas análises da celulose microfibrilada Exilva (CMF-E), produzida pela empresa Borregaard, a fim de serem posteriormente incorporadas à matriz de PVAc, por meio de polimerização em emulsão.

Foi utilizado o equipamento da marca FEI e modelo Quanta FEG 450, aplicandose as magnificações de 10 kx, 50 kx e 75 kx para CNF-T3 e CNF-T4. Para CMF-E as magnificações foram de 5 kx, 10 kx e 20 kx.

6.2.5.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) da CNF de Phormium tenax

As análises de Microscopia Eletrônica foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (CME-UFPR), para CNF-T3, CNF-T4 e CMF-Exilva.

Foi utilizado o equipamento da marca Jeol e modelo JEM 1200EX-II, aplicandose magnificações de 5 kx, 10 kx e 25 kx para CNF-T3 e CNF-T4, e de 2,5 kx, 5 kx e 10 kx para CMF-E.

6.2.6 Produção dos nanocompósitos e microcompósitos

A polimerização em emulsão ocorreu no Laboratório de Química da Faculdade Municipal Franco Montoro, em Mogi Guaçu/SP, em um balão de vidro de três bocas com aquecimento em banho-maria da marca Ethik, e com agitador mecânico de pá da marca Nova Ética, modelo 103, na bancada apresentada na FIGURA 39.



FIGURA 39 - BANCADA EXPERIMENTAL: (A) VISTA FRONTAL DA CAPELA, (B) BALÃO DE 3 BOCAS EM BANHO-MARIA

FONTE: O autor (2023)

A polimerização do acetato de vinila ocorreu em emulsão aquosa com o uso de persulfato de amônio como iniciador e o surfactante dodecil sulfato de sódio. O monômero foi destilado e guardado a baixa temperatura até o seu uso. A polimerização em emulsão ocorreu em um balão de vidro de três bocas com aquecimento e agitação a 600 rpm, ao qual foram adicionados, a 50 °C, água destilada, dodecil sulfato de sódio e celulose nanofibrilada de *Phormium tenax*. A 60 °C foi adicionado o monômero (acetato de vinila) e, após 10 minutos, o persulfato de amônio. A partir da adição do persulfato de amônio, a polimerização sob temperatura e agitação constantes teve duração de 2,5 horas. Os nanocompósitos e microcompósitos foram obtidos com a adição da celulose nanofibrilada de *Phormium tenax* e da celulose microfibrilada Exilva, respectivamente, em diferentes concentrações, segundo uma metodologia adaptada do trabalho de Nozaki e Lona (2021). Ressaltando que Exilva é uma rede tridimensional de microfibrilas de celulose suspensas em água, disponíveis comercialmente.

A TABELA 10 mostra as quantidades dos reagentes para cada concentração de celulose nanofibrilada e microfibrilada.

| REAGENTE                                     | Polímero<br>puro<br>(sem<br>celulose) | Compósito<br>1%<br>celulose | Compósito<br>2%<br>celulose | Compósito<br>3%<br>celulose | Compósito<br>4%<br>celulose | Compósito<br>5%<br>celulose |
|--|---------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Monômero<br>(C4H6O2)                         | 14 g                                  | 14 g                        | 14 g                        | 14 g                        | 14 g                        | 14 g                        |
| Dodecil sulfato<br>de sódio<br>(C12H25NaO4S) | 0,39 g                                | 0,39 g                      | 0,39 g                      | 0,39 g                      | 0,39 g                      | 0,39 g                      |
| Persulfato de<br>amônio<br>(HଃN₂OଃS₂)        | 0,45 g                                | 0,45 g                      | 0,45 g                      | 0,45 g                      | 0,45 g                      | 0,45 g                      |
| Água   | 135,16 g                              | 135,01 g                    | 134,86 g                    | 134,71 g                    | 134,56 g                    | 134,41 g                    |
| Celulose nano<br>ou<br>microfibrilada        | 0                                     | 0,15 g                      | 0,3 g                       | 0,45 g                      | 0,6 g                       | 0,75 g                      |

TABELA 10 - COMPOSIÇÃO DAS REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO

FONTE: O autor (2023)

O látex obtido em cada reação de polimerização permaneceu em uma estufa de secagem Nova Ética, modelo 404/2D, a 70 °C durante 24 horas para obtenção de filmes.

## 6.2.7 Caracterização dos nanocompósitos e microcompósitos

A seguir serão apresentados os materiais e métodos para a caracterização dos nanocompósitos e microcompósitos quanto aos ensaios de tração, DRX, FTIR e MEV.

## 6.2.7.1 Ensaios de tração dos nanocompósitos e microcompósitos

Os ensaios de tração foram realizados na Universidade Federal do Espírito Santo, campus Jerônimo Monteiro. Os corpos de prova, com largura de  $10 \pm 0,1$  mm, comprimento de  $100 \pm 0,1$  mm e espessura de  $0,5 \pm 0,1$  mm, foram avaliados em uma máquina universal de ensaios Oswaldo Filizola, modelo AM2KN, com célula de carga de 1 kN, localizada no Laboratório de Anatomia da Madeira, conforme a norma ASTM 3039 (ASTM, 2017).

Os testes foram conduzidos numa velocidade de 50 mm/min e distância de 60 mm entre as garras do tipo parafuso, em ambiente com temperatura controlada de  $23 \pm 2$  °C e umidade relativa de 50%, totalizando-se 5 ensaios para cada amostra.

6.2.7.2 DRX dos nanocompósitos e microcompósitos

As análises de DRX dos nanocompósitos e microcompósitos foram realizadas no C-LABMU UEPG utilizando um difratômetro de Raios-X, modelo Ultima IV/Rigaku, de maneira similar à descrita na seção 6.3.1, referente ao DRX dos filmes de CNF de *Phormium tenax*.

O índice de cristalinidade (*CrI*) do PVAc, dos nanocompósitos e dos microcompósitos foi calculado a partir dos gráficos gerados no software Origin<sup>®</sup> 2024, considerando-se as áreas dos picos cristalinos e do halo amorfo, conforme a seguinte equação:

$$CrI = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100 \tag{31}$$

em que  $A_c$  é a soma das áreas correspondentes aos picos cristalinos, e  $A_a$  é a área do halo amorfo. O halo amorfo é representado por um pico alargado localizado sob os picos cristalinos (SALMORIA *et al.*, 2008).

#### 6.2.7.3 FTIR dos nanocompósitos e microcompósitos

As medições de FTIR foram realizadas no C-LABMU UEPG, utilizando um espectrômetro de infravermelho modelo IRPrestige-21, equipado com o acessório de refletância difusa DRS-8000 da Shimadzu, com metodologia similar à da seção 6.3.2, referente aos filmes de CNF de *Phormium tenax*.

6.2.7.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos nanocompósitos e microcompósitos

Após os ensaios de tração, as superfícies de fratura dos corpos de prova dos nanocompósitos e microcompósitos foram analisadas morfologicamente em um microscópio da marca JEOL e modelo JSMIT200, na Universidade Federal do Espírito Santo, campus Jerônimo Monteiro. Para a análise, os materiais foram primeiramente revestidos com uma fina camada de ouro a fim de promover a condução elétrica das amostras. Foram aplicadas magnificações de até 1000 x.

Além disto, análises de Microscopia Eletrônica também foram realizadas no CME-UFPR, com o Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Tescan, modelo Vega 3 LMU, aplicando-se magnificações de até 200 kx nas superfícies metalizadas com ouro.

#### 7 RESULTADOS

#### 7.1 FIBRAS DE PHORMIUM TENAX

A seguir são apresentados os resultados referentes à microscopia óptica das folhas de *Phormium tenax*, à sua cinética de secagem, além da composição química, FTIR e TGA das polpas brutas após tratamentos químicos.

#### 7.1.1 Microscopia óptica das folhas de Phormium tenax

As micrografias ópticas das folhas de *Phormium tenax* são apresentadas na FIGURA 40, onde o corte transversal da nervura central evidencia a epiderme (1), parênquima (2), fibras esclerenquimáticas (3), feixe vascular (4) e mesófilo esponjoso (5). Já o corte transversal da folha indica estruturas como epidermes superior (1a) e inferior (1b), parênquima (2), parênquima lacunoso (2a), fibras esclerenquimáticas (3), feixe vascular (4), feixe de fibras superior (4a) e inferior (4b), floema (4c), xilema (4d) e células da bainha do feixe de fibras (6).

FIGURA 40 - MICROGRAFIAS ÓPTICAS DE *PHORMIM TENAX*: (A) CORTE TRANSVERSAL DA NERVURA CENTRAL, (B) VISÃO GERAL DA FOLHA, (C) CORTE TRANSVERSAL DA FOLHA



FONTE: O autor (2024)

As micrografias ópticas de cortes transversais da nervura central e da folha de *Phormium tenax*, destacaram suas principais estruturas anatômicas. Observa-se a presença da epiderme superior e inferior, responsáveis pela proteção da folha, além do parênquima e do parênquima lacunoso, que desempenham funções metabólicas e facilitam as trocas gasosas. As fibras esclerenquimáticas, identificadas próximas aos feixes vasculares, conferem suporte mecânico à estrutura foliar. O feixe vascular é composto pelo xilema, responsável pelo transporte de seiva bruta, e pelo floema, que conduz a seiva elaborada (RODRIGUES; AMANO; ALMEIDA, 2015; MELO JR., 2017).

A organização destas estruturas evidencia adaptações morfoanatômicas da folha para suas funções fisiológicas, permitindo uma melhor compreensão das características do tecido vegetal analisado. Outras micrografias ópticas das folhas de *Phormium tenax* podem ser vistas no APÊNDICE 1.

#### 7.1.2 Cinética de secagem das folhas de Phormium tenax

No presente trabalho, foram encontrados os valores de difusividade efetiva a 70, 90 e 100 °C foram de 1,1044×10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>, 3,0295×10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> e 5,08632×10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>, respectivamente. A energia de ativação foi de 53,88 kJ/mol e o modelo matemático para obtenção das curvas de secagem, que melhor se ajustou aos dados experimentais, foi o logarítmico. As folhas atingiram massa constante entre 1,7 e 5,5 horas (FOGAÇA; FLORES-SAHAGUN; FRANCO, 2021a). Este estudo preliminar sobre a secagem convectiva de folhas de *Phormium tenax* proporcionou uma compreensão mais detalhada do comportamento deste material, o que contribuirá para um controle mais preciso do processo de secagem em pesquisas futuras, e que permitirá uma análise mais eficaz do consumo de energia elétrica envolvido nestes processos.

Percebe-se que o valor da energia de ativação para a secagem por convecção forçada das folhas de *Phormim tenax* mostrou-se em concordância com dados da literatura para outros materiais vegetais, conforme apresentado na TABELA 11.

| MATERIAL                                      | E <sub>A</sub> (kJ/MOL)      | REFERÊNCIAS                        |  |  |
|---|------------------------------|------------------------------------|--|--|
| Bagaço de maracujá-amarelo                    | 7,76 – 11,14                 | Menezes <i>et al</i> . (2013)      |  |  |
| Batata doce                                   | 11,18 – 36,44                | Onwude <i>et al</i> . (2017)       |  |  |
| Fatias de maçã                                | 13,04 – 33,52                | Horuz <i>et al</i> . (2017)        |  |  |
| Pasta enriquecida com espinafre               | 19,34                        | Vimercati <i>et al</i> . (2020)    |  |  |
| Mandioca                                      | 22,915 – 27,17               | Kosasih <i>et al</i> . (2020)      |  |  |
| Sementes de Cassia fistula                    | 25,72 – 38,73                | Sahoo <i>et al</i> . (2020)        |  |  |
| Bagaço de azeitona                            | 29,06                        | Koukouh <i>et al</i> . (2017)      |  |  |
| Sementes de Albizia lebbeck                   | 30,14 – 42,95                | Sahoo <i>et al</i> . (2020)        |  |  |
| Folhas de <i>Lippia alba</i> brasileira       | 31,79                        | Barbosa <i>et al</i> . (2007)      |  |  |
| Sementes de Putranjiva roxburghii             | 34,46 – 56,26                | Sahoo <i>et al</i> . (2020)        |  |  |
| Folhas de Phormium tenax                      | 53,88                        | Presente trabalho                  |  |  |
| Uva   | 54,43 – 56,49                | Martín-Gómez <i>et al</i> . (2019) |  |  |
| Grãos residuais de urucum                     | Santos <i>et al</i> . (2014) |                                    |  |  |
| FONTE, FOGACA, FLORES-SAHAGUN, FRANCO (2021a) |                              |                                    |  |  |

TABELA 11 - ENERGIA DE ATIVAÇÃO (E<sub>A</sub>) PARA SECAGEM DE DIVERSOS MATERIAIS

'E: FOGAÇA; FLORES-SAHAGUN; FRANCO (2021a)

Também se estudou a cinética de secagem natural de folhas de *Phormium tenax*, no mês de janeiro de 2021, determinando-se sua difusividade efetiva igual a 6,08×10<sup>-13</sup> m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>. Comparada com resultados de secagem forçada, como era esperado, este valor de difusividade efetiva foi inferior, uma vez que a transferência de água para o ambiente é mais lenta em condições de temperatura ambiente, em relação à secagem em estufa a ar quente, uma vez que o aumento da temperatura favorece a difusão da umidade. O melhor ajuste aos dados experimentais ocorreu para o modelo matemático de Newton Lewis. Não foi possível determinar a energia de ativação, pois as amostras atingiram peso constante entre 23 e 25 dias, não havendo diferença significativa entre as temperaturas às quais foram submetidas (FOGAÇA; FLORES-SAHAGUN; FRANCO, 2021b). No entanto, este estudo forneceu a informação do tempo necessário para a secagem total das folhas de Phormium tenax, que foi de 600 horas.

#### 7.1.3 Composição química da Phormium tenax

Os teores de extrativos e de lignina da serragem (fibra in natura moída) e das polpas brutas de Phormium tenax do presente trabalho (P1, P2, P3 e P4) submetidas à extração sob pressão de 2,8 kgf/cm<sup>2</sup> e aquecimento (140 °C) são apresentados na TABELA 12, após os quatro tratamentos. A amostra P1 foi tratada apenas com água, a amostra P2 foi tratada com água/etanol, a amostra P3 foi tratada com NaOH/água e a amostra P4 foi tratada com NaOH/água e etanol (30/70).

|                       | P1        | P2        | Р3        | P4        | SERRAGEM   |  |
|-----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|--|
| Lignina               | 16,2 ±1,0 | 17,2±1,0  | 9,5 ± 0,6 | 6,1 ±0,2  | 11,9 ± 0,9 |  |
| Extrativos totais     | 3,1 ±0,1  | 2,4 ± 0,5 | 1,9 ± 0,1 | 0,9 ± 0,4 | 26,7 ± 0,7 |  |
| FONTE: O autor (2021) |           |           |           |           |            |  |

Segundo Klock e Muniz (1998), a água quente extrai taninos, gomas, açúcares, amido e pigmentos. Pode ser observado que a amostra P1, tratada apenas com água, apresentou um teor de extrativos totais ligeriamente maior do que o da amostra P2, extraída com etanol/água 70/30. Já o teor de lignina, considerando-se o erro experimental (desvio padrão), não variou para as amostras P1 e P2. De toda forma, os valores de extrativos totais das amostras P1 e P2, respectivamente  $3,1 \pm 0,1\%$  e  $2,4 \pm 0,5\%$  são muito inferiores ao valor dos extrativos da fibra *in natura* moída (serragem), que foram respectivamente de  $26,7 \pm 0,7\%$  no caso da fibra do presente estudo, colhida no inverno, e de  $23,40 \pm 0,10$  % no caso da fibra do estudo de Furtado (2020), colhida na primavera. P1 e P2 após a extração em água ou água/etanol ficaram mais claras do que a serragem moída, o que sugere que gomas, taninos, açúcares, amido e pigmentos foram extraídos. Os extrativos em água da fibra estudada por Furtado (2020) (TABELA 7) foram de 10,63  $\pm$  0,1, valor muito superior ao encontrado no presente estudo para P1, mesmo após processo de extração mais rigoroso, com o uso de pressão com aquecimento.

O valor encontrado para o teor de lignina total da *Phormium tenax in natura* foi de 11,9%, o que pode parecer um valor estranho, já que com a extração sob pressão e aquecimento em água ou em água/etanol, os valores são mais altos, em torno de 17%. No entanto, Le Guen *et al.* (2016), mostraram que os teores de lignina insolúvel (Klason) e de celulose variam de acordo com a localização na folha. Esses autores encontraram valores de lignina insolúvel de 5,1%, 5,7% e 7,6% para o lado superior, central e inferior da folha de *Phormium tenax*, respectivamente. Os valores do teor de celulose para essas mesmas amostras e localização foram de respectivamente de 59,0%, 57,5% e 55,6%. A amostra da *Phormium tenax in natura* do presente estudo foi retirada da parte superior da folha, enquanto que as amostras P1, P2, P3 e P4 foram retiradas da parte central da folha.

O valor encontrado por Furtado (2020) para o teor de lignina total da mesma fibra colhida em outubro é de 15%; considerando-se o desvio padrão de 1%, pode-se verificar que este teor se manteve nas amostras P1 e P2 do presente estudo. Sendo a lignina um polifenol amorfo, material bastante reticulado, não era esperado que água ou água/etanol

fossem capazes de remover a lignina do material, mesmo sob aquecimento e pressão (SAFIAN *et al.*, 2022). E embora os tratamentos com pressão de 2,8 kgf/cm<sup>2</sup> e temperatura de 140 °C com água ou água/etanol não tenham sido efetivos para a remoção de lignina, a efetividade na remoção de outros compostos indicou que este tratamento é um caminho mais simples e amigável ambientalmente para a extração da celulose, se usado em conjunto com um reagente apropriado como o NaOH.

A deslignificação da fibra ocorreu com o tratamento com NaOH, tendo sido mais efetivo para as amostras P3 e P4. A amostra P4 (NaOH/etanol) apresentou um teor de lignina de 6,1%, valor menor do que o da amostra P3 (NaOH/água), que foi de 9,5%. Portanto, o teor de celulose da amostra P4 é maior do que o da amostra P3, o que sugere que a nanocelulose obtida a partir da amostra P4 deve ter um potencial reforçador maior do que a obtida a partir da amostra P3. As fibras de P3 foram as que apresentaram o teor de lignina mais próximo ao das fibras de *Phormium tenax* estudadas por Sammartino, Aranguren e Reboredo (2010), cujo valor foi de 9,1%.

O uso de NaOH em conjunto com etanol em tratamentos químicos de fibras foliares para obtenção de celulose oferece vantagens significativas em comparação ao uso de NaOH com água. O NaOH é amplamente utilizado para remover componentes como lignina, hemicelulose, ceras e gorduras das fibras naturais, e a inclusão de etanol traz benefícios adicionais. O álcool funciona como um solvente auxiliar, facilitando a dissolução de compostos apolares, como ceras e resinas, menos solúveis em água, o que aumenta a eficiência na remoção de lignina e hemicelulose. Além disto, o álcool reduz a degradação das cadeias de celulose durante o processo, minimizando a hidrólise excessiva e preservando as propriedades mecânicas das fibras. A combinação de NaOH e etanol também promove uma extração mais eficiente dos componentes não celulósicos, resultando em uma obtenção de celulose mais seletiva e com maior rendimento, especialmente em fibras foliares que contêm ceras e resinas que dificultam o processo quando apenas NaOH e água são utilizados (SANTULLI *et al.*, 2014; REDDY; YANG, 2005).

Os resultados do mapeamento químico das polpas P1, P2, P3 e P4, realizado por meio de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) são apresentados a partir dos espectros de 1 a 6, para cada polpa, cujas localizações são mostradas na FIGURA 41.

FIGURA 41 - MICROGRAFIAS DE MEV PARA MAPEAMENTO QUÍMICO POR EDS DAS POLPAS DE *PHORMIUM TENAX*: (A) P1, (B) P2, (C) P3, (D) P4



FONTE: O autor (2024)

As porcentagens dos elementos químicos identificados por meio de EDS são apresentadas na TABELA 13.

| POLPA         ESPECTRO         C (%)         O (%)         Ca (%)         Mg (%)         Al (%)           1         62,7         35,1         1,1         0,2         0,6           2         62,4         35,0         1,2         0,4         0,8           3         67,4         31,6         0,5         0,9         0,5           4         60,2         37,8         1,0         0,9         1,0           5         50,0         42,3         7,6         0,0         0,0           6         60,5         37,1         1,2         0,0         1,3           1         62,2         36,3         0,8         0,6         0,3           2         62,7         35,4         1,0         0,4         0,4           4         66,9         32,1         0,5         0,5         0,0           5         62,2         34,5         1,7         0,0         0,3           2         55,1         40,0         3,3         0,4         1,3           3         54,6         41,2         2,6         0,2         0,3           4         51,7         44,1         2,0         0,2  |       |          |               | EDS        |           |        |        |
|--|-------|----------|---------------|------------|-----------|--------|--------|
| P1         62,7         35,1         1,1         0,2         0,6           2         62,4         35,0         1,2         0,4         0,8           3         67,4         31,6         0,5         0,9         0,5           4         60,2         37,8         1,0         0,9         1,0           5         50,0         42,3         7,6         0,0         0,0           6         60,5         37,1         1,2         0,0         1,3           1         62,2         36,3         0,8         0,6         0,3           2         62,7         35,4         1,0         0,4         0,4           3         64,3         34,4         0,6         0,4         0,0           4         66,9         32,1         0,5         0,5         0,0           5         62,2         34,5         1,7         0,0         0,3           2         55,1         40,0         3,3         0,4         1,3           3         54,6         41,2         2,6         0,2         0,3           4         51,7         44,1         2,0         0,2         0,9   | POLPA | ESPECTRO | C (%)         | O (%)      | Ca (%)    | Mg (%) | Al (%) |
| P1         2         62,4         35,0         1,2         0,4         0,8           3         67,4         31,6         0,5         0,9         0,5           4         60,2         37,8         1,0         0,9         1,0           5         50,0         42,3         7,6         0,0         0,0           6         60,5         37,1         1,2         0,0         1,3           2         62,7         35,4         1,0         0,4         0,4           3         64,3         34,4         0,6         0,4         0,0           4         66,9         32,1         0,5         0,5         0,0           5         62,2         34,5         1,7         0,0         0,0           6         59,3         38,7         1,1         0,0         0,3           2         55,1         40,0         3,3         0,4         1,3           3         54,6         41,2         2,6         0,2         0,3           4         51,7         44,1         2,0         0,2         0,9           5         62,8         34,4         1,7         0,2         0,3   |       | 1        | 62,7          | 35,1       | 1,1       | 0,2    | 0,6    |
| P1         3         67,4         31,6         0,5         0,9         0,5           4         60,2         37,8         1,0         0,9         1,0           5         50,0         42,3         7,6         0,0         0,0           6         60,5         37,1         1,2         0,0         1,3           2         62,7         35,4         1,0         0,4         0,4           4         66,9         32,1         0,5         0,0         0,0           4         66,9         32,1         0,5         0,5         0,0           5         62,2         34,5         1,7         0,0         0,0           6         59,3         38,7         1,1         0,0         0,3           2         55,1         40,0         3,3         0,4         1,3           3         54,6         41,2         2,6         0,2         0,3           4         51,7         44,1         2,0         0,2         0,9           5         62,8         34,4         1,7         0,2         0,3           6         51,5         43,2         3,1         0,3         2,2   |       | 2        | 62,4          | 35,0       | 1,2       | 0,4    | 0,8    |
| P1         4         60,2         37,8         1,0         0,9         1,0           5         50,0         42,3         7,6         0,0         0,0           6         60,5         37,1         1,2         0,0         1,3           1         62,2         36,3         0,8         0,6         0,3           2         62,7         35,4         1,0         0,4         0,4           3         64,3         34,4         0,6         0,4         0,0           4         66,9         32,1         0,5         0,5         0,0           5         62,2         34,5         1,7         0,0         0,0           6         59,3         38,7         1,1         0,0         0,3           2         55,1         40,0         3,3         0,4         1,3           3         54,6         41,2         2,6         0,2         0,3           4         51,7         44,1         2,0         0,2         0,9           5         62,8         34,4         1,7         0,2         0,3           6         51,5         43,2         3,1         0,3         2,2   | D1    | 3        | 67,4          | 31,6       | 0,5       | 0,9    | 0,5    |
| 5         50,0         42,3         7,6         0,0         0,0           6         60,5         37,1         1,2         0,0         1,3           1         62,2         36,3         0,8         0,6         0,3           2         62,7         35,4         1,0         0,4         0,4           3         64,3         34,4         0,6         0,4         0,0           4         66,9         32,1         0,5         0,5         0,0           5         62,2         34,5         1,7         0,0         0,0           6         59,3         38,7         1,1         0,0         0,3           6         59,3         38,7         1,1         0,0         0,3           7         1         0,0         0,3         0,4         1,3           7         40,0         3,3         0,4         1,3           7         41         2,0         0,2         0,3           6         51,7         44,1         2,0         0,2         0,3           7         4,6         40,4         3,2         0,3         1,5           7         44,6         41,  | PI    | 4        | 60,2          | 37,8       | 1,0       | 0,9    | 1,0    |
| 6         60,5         37,1         1,2         0,0         1,3           1         62,2         36,3         0,8         0,6         0,3           2         62,7         35,4         1,0         0,4         0,4           3         64,3         34,4         0,6         0,4         0,0           4         66,9         32,1         0,5         0,5         0,0           5         62,2         34,5         1,7         0,0         0,0           6         59,3         38,7         1,1         0,0         0,3           2         55,1         40,0         3,3         0,4         1,3           3         54,6         41,2         2,6         0,2         0,3           4         51,7         44,1         2,0         0,2         0,9           5         62,8         34,4         1,7         0,2         0,3           6         51,5         43,2         3,1         0,3         2,2           94         54,6         40,4         3,2         0,3         1,5           2         55,1         40,0         3,3         0,4         1,3   |       | 5        | 50,0          | 42,3       | 7,6       | 0,0    | 0,0    |
| 1         62,2         36,3         0,8         0,6         0,3           2         62,7         35,4         1,0         0,4         0,4           3         64,3         34,4         0,6         0,4         0,0           4         66,9         32,1         0,5         0,5         0,0           5         62,2         34,5         1,7         0,0         0,0           6         59,3         38,7         1,1         0,0         0,3           2         55,1         40,0         3,3         0,4         1,3           2         55,1         40,0         3,3         0,4         1,3           3         54,6         41,2         2,6         0,2         0,3           4         51,7         44,1         2,0         0,2         0,9           5         62,8         34,4         1,7         0,2         0,3           4         51,5         43,2         3,1         0,3         2,2           54,6         41,2         2,6         0,2         0,3         1,5           4         51,5         43,2         3,1         0,3         0,4         1,3  |       | 6        | 60,5          | 37,1       | 1,2       | 0,0    | 1,3    |
| P2         62,7         35,4         1,0         0,4         0,4           3         64,3         34,4         0,6         0,4         0,0           4         66,9         32,1         0,5         0,5         0,0           5         62,2         34,5         1,7         0,0         0,0           6         59,3         38,7         1,1         0,0         0,3           1         62,2         36,3         0,8         0,6         0,3           2         55,1         40,0         3,3         0,4         1,3           3         54,6         41,2         2,6         0,2         0,3           4         51,7         44,1         2,0         0,2         0,9           5         62,8         34,4         1,7         0,2         0,3           6         51,5         43,2         3,1         0,3         2,2           94         54,6         40,4         3,2         0,3         1,5           2         55,1         40,0         3,3         0,4         1,3           3         54,6         41,2         2,6         0,2         0,3  |       | 1        | 62,2          | 36,3       | 0,8       | 0,6    | 0,3    |
| P2         3         64,3         34,4         0,6         0,4         0,0           4         66,9         32,1         0,5         0,5         0,0           5         62,2         34,5         1,7         0,0         0,0           6         59,3         38,7         1,1         0,0         0,3           2         55,1         40,0         3,3         0,4         1,3           3         54,6         41,2         2,6         0,2         0,3           4         51,7         44,1         2,0         0,2         0,9           5         62,8         34,4         1,7         0,2         0,3           6         51,5         43,2         3,1         0,3         2,2           94         55,1         40,0         3,3         0,4         1,3           4         51,7         44,1         2,0         0,2         0,3           5         62,8         34,4         1,7         0,2         0,3           4         51,7         44,1         2,0         0,2         0,9           5         62,8         34,4         1,7         0,2         0,3  |       | 2        | 62,7          | 35,4       | 1,0       | 0,4    | 0,4    |
| P2       4       66,9       32,1       0,5       0,0         5       62,2       34,5       1,7       0,0       0,0         6       59,3       38,7       1,1       0,0       0,3         1       62,2       36,3       0,8       0,6       0,3         2       55,1       40,0       3,3       0,4       1,3         3       54,6       41,2       2,6       0,2       0,3         4       51,7       44,1       2,0       0,2       0,9         5       62,8       34,4       1,7       0,2       0,3         6       51,5       43,2       3,1       0,3       2,2         7       1       54,6       40,4       3,2       0,3       1,5         6       51,5       43,2       3,1       0,3       2,2         7       4,6       40,4       3,2       0,3       1,5         2       55,1       40,0       3,3       0,4       1,3         3       54,6       41,2       2,6       0,2       0,3         4       51,7       44,1       2,0       0,2       0,9         5 <td>20</td> <td>3</td> <td>64,3</td> <td>34,4</td> <td>0,6</td> <td>0,4</td> <td>0,0</td>  | 20    | 3        | 64,3          | 34,4       | 0,6       | 0,4    | 0,0    |
| 5         62,2         34,5         1,7         0,0         0,0           6         59,3         38,7         1,1         0,0         0,3           1         62,2         36,3         0,8         0,6         0,3           2         55,1         40,0         3,3         0,4         1,3           3         54,6         41,2         2,6         0,2         0,3           4         51,7         44,1         2,0         0,2         0,9           5         62,8         34,4         1,7         0,2         0,3           6         51,5         43,2         3,1         0,3         2,2           7         44,1         2,0         0,2         0,9         3           6         51,5         43,2         3,1         0,3         2,2           7         44,0         3,2         0,3         1,5         3           7         54,6         40,4         3,2         0,3         1,5           3         54,6         41,2         2,6         0,2         0,3           4         51,7         44,1         2,0         0,2         0,3 <td< td=""><td>PZ</td><td>4</td><td>66,9</td><td>32,1</td><td>0,5</td><td>0,5</td><td>0,0</td></td<>                                   | PZ    | 4        | 66,9          | 32,1       | 0,5       | 0,5    | 0,0    |
| 6         59,3         38,7         1,1         0,0         0,3           1         62,2         36,3         0,8         0,6         0,3           2         55,1         40,0         3,3         0,4         1,3           3         54,6         41,2         2,6         0,2         0,3           4         51,7         44,1         2,0         0,2         0,9           5         62,8         34,4         1,7         0,2         0,3           6         51,5         43,2         3,1         0,3         2,2           7         55,1         40,0         3,3         0,4         1,3           94         51,5         43,2         3,1         0,3         2,2           94         54,6         40,4         3,2         0,3         1,5           94         54,6         41,2         2,6         0,2         0,3           94         51,7         44,1         2,0         0,2         0,9           9         5         62,8         34,4         1,7         0,2         0,3           9         5         62,8         34,4         1,7         0,2  |       | 5        | 62,2          | 34,5       | 1,7       | 0,0    | 0,0    |
| 1         62,2         36,3         0,8         0,6         0,3           2         55,1         40,0         3,3         0,4         1,3           3         54,6         41,2         2,6         0,2         0,3           4         51,7         44,1         2,0         0,2         0,9           5         62,8         34,4         1,7         0,2         0,3           6         51,5         43,2         3,1         0,3         2,2           7         55,1         40,0         3,3         0,4         1,3           94         51,5         43,2         3,1         0,3         2,2           94         54,6         40,4         3,2         0,3         1,5           94         54,6         41,2         2,6         0,2         0,3           94         51,7         44,1         2,0         0,2         0,3           94         51,7         44,1         2,0         0,2         0,3           95         62,8         34,4         1,7         0,2         0,3           95         62,8         34,4         1,7         0,3         2,2 <tr< td=""><td></td><td>6</td><td>59<i>,</i>3</td><td>38,7</td><td>1,1</td><td>0,0</td><td>0,3</td></tr<>                 |       | 6        | 59 <i>,</i> 3 | 38,7       | 1,1       | 0,0    | 0,3    |
| P3         55,1         40,0         3,3         0,4         1,3           3         54,6         41,2         2,6         0,2         0,3           4         51,7         44,1         2,0         0,2         0,9           5         62,8         34,4         1,7         0,2         0,3           6         51,5         43,2         3,1         0,3         2,2           1         54,6         40,4         3,2         0,3         1,5           2         55,1         40,0         3,3         0,4         1,3           3         54,6         41,2         2,6         0,2         0,3           4         51,7         40,0         3,3         0,4         1,3           94         3         54,6         41,2         2,6         0,2         0,3           4         51,7         44,1         2,0         0,2         0,9         5           5         62,8         34,4         1,7         0,2         0,3           6         51,5         43,2         3,1         0,3         2,2           FONTE: O autor (2024)  |       | 1        | 62,2          | 36,3       | 0,8       | 0,6    | 0,3    |
| P3         3         54,6         41,2         2,6         0,2         0,3           4         51,7         44,1         2,0         0,2         0,9           5         62,8         34,4         1,7         0,2         0,3           6         51,5         43,2         3,1         0,3         2,2           1         54,6         40,4         3,2         0,3         1,5           2         55,1         40,0         3,3         0,4         1,3           3         54,6         41,2         2,6         0,2         0,3           4         51,7         44,1         2,0         0,2         0,3           5         62,8         34,4         1,7         0,2         0,3           6         51,7         44,1         2,0         0,2         0,9           5         62,8         34,4         1,7         0,2         0,3           6         51,5         43,2         3,1         0,3         2,2           FONTE: O autor (2024)   |       | 2        | 55,1          | 40,0       | 3,3       | 0,4    | 1,3    |
| P3       4       51,7       44,1       2,0       0,2       0,9         5       62,8       34,4       1,7       0,2       0,3         6       51,5       43,2       3,1       0,3       2,2         1       54,6       40,4       3,2       0,3       1,5         2       55,1       40,0       3,3       0,4       1,3         3       54,6       41,2       2,6       0,2       0,3         4       51,7       44,1       2,0       0,2       0,9         5       62,8       34,4       1,7       0,2       0,3         6       51,5       43,2       3,1       0,3       2,2         5       62,8       34,4       1,7       0,2       0,3         6       51,5       43,2       3,1       0,3       2,2         FONTE: O autor (2024)   | 50    | 3        | 54,6          | 41,2       | 2,6       | 0,2    | 0,3    |
| 5         62,8         34,4         1,7         0,2         0,3           6         51,5         43,2         3,1         0,3         2,2           1         54,6         40,4         3,2         0,3         1,5           2         55,1         40,0         3,3         0,4         1,3           3         54,6         41,2         2,6         0,2         0,3           4         51,7         44,1         2,0         0,2         0,9           5         62,8         34,4         1,7         0,2         0,3           6         51,5         43,2         3,1         0,3         2,2           FONTE: O autor (2024)  | P3    | 4        | 51,7          | 44,1       | 2,0       | 0,2    | 0,9    |
| 6         51,5         43,2         3,1         0,3         2,2           1         54,6         40,4         3,2         0,3         1,5           2         55,1         40,0         3,3         0,4         1,3           3         54,6         41,2         2,6         0,2         0,3           4         51,7         44,1         2,0         0,2         0,9           5         62,8         34,4         1,7         0,2         0,3           6         51,5         43,2         3,1         0,3         2,2           FONTE: O autor (2024)  |       | 5        | 62,8          | 34,4       | 1,7       | 0,2    | 0,3    |
| P4<br>1 54,6 40,4 3,2 0,3 1,5<br>2 55,1 40,0 3,3 0,4 1,3<br>3 54,6 41,2 2,6 0,2 0,3<br>4 51,7 44,1 2,0 0,2 0,9<br>5 62,8 34,4 1,7 0,2 0,3<br>6 51,5 43,2 3,1 0,3 2,2<br>FONTE: O autor (2024)  |       | 6        | 51,5          | 43,2       | 3,1       | 0,3    | 2,2    |
| P4<br>2 55,1 40,0 3,3 0,4 1,3<br>3 54,6 41,2 2,6 0,2 0,3<br>4 51,7 44,1 2,0 0,2 0,9<br>5 62,8 34,4 1,7 0,2 0,3<br>6 51,5 43,2 3,1 0,3 2,2<br>FONTE: O autor (2024)   | Р4    | 1        | 54,6          | 40,4       | 3,2       | 0,3    | 1,5    |
| P4<br>3 54,6 41,2 2,6 0,2 0,3<br>4 51,7 44,1 2,0 0,2 0,9<br>5 62,8 34,4 1,7 0,2 0,3<br>6 51,5 43,2 3,1 0,3 2,2<br>FONTE: O autor (2024)  |       | 2        | 55,1          | 40,0       | 3,3       | 0,4    | 1,3    |
| P4         4         51,7         44,1         2,0         0,2         0,9         0,5         0,2         0,3         0,3         0,3         0,3         0,3         2,2         0,3         0,3         2,2         0,3         0,3         2,2         0,3         0,3         2,2         0,3         0,3         2,2         0,3         0,3         2,2         0,3         0,3         2,2         0,3         0,3         2,2         0,3         0,3         2,2         0,3         0,3         2,2         0,3         0,3         2,2         0,3         0,3         2,2         0,3         0,3         2,2         0,3         0,3         2,2         0,3         0,3         2,2         0,3         0,3         0,3         2,2         0,3         0,3         2,2         0,3         0,3         2,2         0,3         0,3         0,3         2,2         0,3 |       | 3        | 54,6          | 41,2       | 2,6       | 0,2    | 0,3    |
| 5         62,8         34,4         1,7         0,2         0,3           6         51,5         43,2         3,1         0,3         2,2           FONTE: O autor (2024)  |       | 4        | 51,7          | 44,1       | 2,0       | 0,2    | 0,9    |
| 6         51,5         43,2         3,1         0,3         2,2           FONTE: O autor (2024)  |       | 5        | 62,8          | 34,4       | 1,7       | 0,2    | 0,3    |
| FONTE: O autor (2024)  |       | 6        | 51,5          | 43,2       | 3,1       | 0,3    | 2,2    |
|  |       |          | FON           | TE: O auto | or (2024) |        |        |

TABELA 13 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS POLPAS DE *PHORMIUM TENAX* DETERMINADA POR EDS

A FIGURA 42 mostra a variação da composição das polpas de *Phormium tenax* conforme os tratamentos químicos aplicados.

#### FIGURA 42 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS POLPAS DE *PHORMIUM TENAX* DETERMINADA POR EDS



O gráfico de barras da FIGURA 42 também mostra a porcentagem de C e O das amostras de *Phormium tenax in natura* do trabalho de Furtado (2020), que se refere à mesma planta deste estudo, mas colhida na primavera, além das porcentagens de C, O, Ca, Mg e Al após os tratamentos realizados no presente estudo (P1, P2, P3 e P4). A composição de plantas como a *Phormium tenax* é constituída por celulose, hemicelulose, lignina, ceras e pigmentos. Lignina, hemicelulose e a celulose contêm apenas carbono, hidrogênio e oxigênio. As ceras são ésteres e também são compostas por C, H e O. Dentre os pigmentos das plantas, se destaca a clorofila que dá a cor verde às plantas, composta por C, H, N e Mg. A clorofila é insolúvel em água e solúvel em solventes orgânicos. A extração de clorofila é feita normalmente com acetona ou metanol (PAULILO; VIANA; RANDI, 2015; SANTOS *et al.*, 2019).

Ao relacionar as informações de Furtado (2020), que analisou fibras *in natura* de *Phormium tenax*, com os dados das polpas tratadas (P1, P2, P3 e P4), é possível observar que o tratamento químico influencia na remoção de lignina, hemicelulose, ceras e minerais, impactando na composição das fibras. Furtado (2020) identificou que a *Phormium tenax* contém teores de carbono (77,2%) e oxigênio (22,5%) como seus componentes principais, além de nutrientes como cálcio, fósforo, enxofre e magnésio, essenciais para sua estrutura e resistência. Ao comparar estes dados com os das polpas tratadas no presente trabalho, pode-se inferir que os tratamentos mais leves, como o realizado em P1 (apenas com água)

e P2 (com água e etanol) preservaram mais a estrutura original das fibras, com uma proporção ainda significativa de carbono. O tratamento de P2, com água e etanol, possivelmente atuou na remoção de ceras e compostos apolares, refletindo uma leve variação nos teores de carbono e oxigênio. Furtado (2020) mencionou a presença de ceras e graxas nas fibras *Phormium tenax*, que contribuem para sua hidrofobicidade. Assim, o uso de etanol foi eficaz na eliminação destas substâncias, sem uma alteração significativa nos componentes estruturais principais. Em P3, tratada com NaOH/água, a remoção de lignina e hemicelulose foi mais eficiente, o que resultou em uma diminuição na proporção de carbono e um aumento na proporção de oxigênio. Segundo Furtado (2020), o cálcio, fósforo, enxofre e magnésio são importantes para a integridade da planta, mas, após tratamentos químicos, sua redução indica uma maior pureza das fibras. Este processo de purificação é ainda mais evidente em P4, tratada com NaOH/água e etanol (30/70), que apresentou os menores teores de carbono e os maiores teores de oxigênio, além de significativa remoção de minerais.

O objetivo dos tratamentos P1, P2, P3 e P4 foi avaliar formas menos poluentes para a extração de componentes da fibra, sendo que a lignina é removida principalmente com NaOH. Para a obtenção de nanocelulose, o ideal é remover a hemicelulose e a lignina, resultando no maior teor possível de celulose pura.

Tratamentos alcalinos, como o uso de hidróxido de sódio (NaOH), são amplamente aplicados para promover o aumento dos sítios reativos nas fibras, o que resulta em uma maior capacidade de absorção de líquidos (melhor molhabilidade). Além disto, estes tratamentos provocam mudanças na composição química das fibras, removendo componentes como lignina e hemicelulose, que atuam como ligantes, e impactando diretamente na organização molecular e no grau de polimerização das cadeias de celulose (KALIA; KAITH; KAUR, 2009).

Embora Thandavamoorthy, Devarajan e Thanappan (2023) afirmem que tratamentos alcalinos geralmente resultam em aumentos nos teores de carbono e diminuição nos teores de oxigênio, devido à remoção de grupos oxigenados da hemicelulose e da lignina, sabe-se que a celulose é um polímero constituído por longas cadeias de glicose ( $C_6H_{12}O_6$ ), sendo um carboidrato com elevado teor de átomos de oxigênio, que se encontram tanto nas ligações hidroxilas (C-OH) quanto nas ligações glicosídicas (C-O-C). A hemicelulose, embora também seja um carboidrato, possui estrutura mais heterogênea e ramificada, com a presença de diferentes açúcares, o que pode

resultar em uma maior densidade relativa de oxigênio quando comparada à celulose, porém facilmente removíveis pelo tratamento alcalino. Já a lignina apresenta uma estrutura mais complexa e irregular, composta por unidades fenólicas aromáticas, contendo uma menor quantidade de oxigênio em relação à celulose e à hemicelulose, sendo mais rica em carbono. O aumento do teor de oxigênio após o tratamento com NaOH pode parecer inesperado, uma vez que este processo é conhecido por remover lignina e hemicelulose, que possuem maior conteúdo de oxigênio. Entretanto, este fenômeno pode ser explicado por diversos fatores. A remoção de lignina e hemicelulose expõe uma maior área de celulose, que, embora tenha uma proporção menor de oxigênio, ainda contém átomos de oxigênio em suas ligações glicosídicas e grupos hidroxila, o que pode resultar em um aumento aparente de oxigênio na superfície da fibra. Além disto, o NaOH pode promover reações de oxidação nas superfícies das fibras, gerando novos grupos funcionais oxigenados. O tratamento alcalino também elimina impurezas não oxigenadas, como ceras, o que eleva a proporção relativa de oxigênio nas fibras remanescentes. Em alguns casos, podem se formar compostos oxigenados na superfície das fibras o que contribui para o aumento detectado de oxigênio (FENGEL; WEGENER, 1989; KLEMM et al., 1998).

Mohanta e Acharya (2015) analisaram os elementos químicos da *Luffa cylindrica*, antes e após o tratamento alcalino, e também perceberam uma diminuição significativa no teor de carbono, que passou de 66,51% na amostra *in natura* para 57,33% na tratada. Em contrapartida, o teor de oxigênio aumentou de 25,20% para 27,16%, indicando uma maior oxidação da fibra ou a exposição de grupos hidroxila após o tratamento químico. Consequentemente, a razão O/C aumentou de 0,38 para 0,48, corroborando a alteração na composição química da fibra, que resultou em uma estrutura mais oxidada e potencialmente mais reativa.

A diminuição do teor de carbono, aliada ao aumento do oxigênio nas amostras P3 e P4, sugere que as frações de lignina e hemicelulose foram removidas, expondo uma maior quantidade de celulose. A remoção de ceras também pode ter contribuído para essa alteração. O tratamento com etanol, sob alta temperatura e pressão, possivelmente favoreceu a extração seletiva de compostos hidrofóbicos, como ceras, lignina residual e frações de hemicelulose, promovendo uma maior exposição das microfíbrilas de celulose. Este efeito pode estar relacionado à capacidade do etanol de dissolver substâncias apolares, potencializada pelo aumento da temperatura e da pressão, que também favoreceram a degradação parcial das hemiceluloses. Estas condições permitiram uma maior penetração do solvente na estrutura lignocelulósica, facilitando a remoção eficiente desses constituintes. Acrescentando que o etanol pode ter modificado as interações entre lignina e celulose, tornando a lignina mais solúvel e acelerando sua extração. Estas alterações estruturais justificam o aumento da proporção de oxigênio e a redução relativa do teor de carbono nas amostras P3 e P4, indicando um processo mais eficiente de purificação das fibras.

O NaOH possivelmente afetou a hemicelulose presente nas amostras P3 e P4 ao quebrar as ligações que a uniam à celulose e à lignina na matriz da parede celular das fibras vegetais. Sendo um polímero amorfo e menos estruturado que a celulose, a hemicelulose é mais vulnerável à ação de soluções alcalinas. O NaOH promove a saponificação dos grupos acetil presentes na hemicelulose, convertendo ésteres em álcoois e sais de ácidos carboxílicos, enfraquecendo as ligações intermoleculares e facilitando sua solubilização. Além disto, o NaOH rompe as ligações glicosídicas que conectam os monômeros de açúcares na estrutura da hemicelulose, despolimerizando-a e transformando-a em moléculas menores, solúveis em água. Este processo ocorre porque a hemicelulose, por ser menos cristalina, é mais facilmente solúvel em soluções alcalinas, enquanto a celulose permanece intacta na estrutura da fibra (CHEN *et al.*, 2013).

O tratamento com NaOH também atacou significativamente a lignina, facilitando sua remoção das fibras vegetais por meio da deslignificação alcalina em P3 e P4. A lignina, uma macromolécula tridimensional composta por unidades fenólicas, confere rigidez às paredes celulares das plantas e está fortemente ligada à celulose e hemicelulose. O NaOH atua rompendo as ligações éter e éster que conectam as cadeias poliméricas da lignina, fragmentando sua estrutura e permitindo sua solubilização na solução alcalina. Além disto, promove a saponificação de grupos funcionais, como ésteres e acetatos, convertendo-os em álcoois e sais, o que aumenta a solubilidade da lignina em água. O NaOH também causa a despolimerização da lignina, abrindo seus anéis aromáticos e quebrando suas cadeias complexas, tornando-as mais fáceis de remover. Sob estas condições alcalinas, a lignina torna-se mais solúvel devido à ionização de seus grupos ácidos, como hidroxila e carboxila. Ao degradar a lignina, o NaOH libera a celulose da matriz lignocelulósica, permitindo maior exposição e acesso à celulose (CHEN *et al.*, 2013).

A TABELA 13, de composição química das polpas de *Phormium tenax*, determinada por EDS, apresenta algumas semelhanças e diferenças em relação aos

resultados relatados por Seo et al. (2018) sobre a composição elementar de fibras de folhas que recobrem o milho, a cana-de-açúcar e o bambu, após mercerização. Seo et al. (2018) destacaram o cálcio como elemento predominante nas fibras vegetais estudadas, com teores variando entre 37,3% e 49,3%; o cálcio também foi encontrado nas amostras de Phormium tenax do presente estudo, porém em teores mais baixos. As concentrações de cálcio variaram até 3,3% na amostra P3 e 3,2% na amostra P4, o que sugere que o cálcio pode não desempenhar um papel tão dominante nas fibras de *Phormium tenax* quanto nas fibras analisadas por Seo et al. (2018). Enquanto Seo et al. (2018) identificaram quantidades substanciais de silício nas fibras de cana-de-acúcar, milho e bambu, o presente estudo não relatou a presença de silício nas fibras de Phormium tenax, indicando que o elemento pode ter uma menor influência ou não foi detectado nas amostras analisadas. Outros elementos, como alumínio, magnésio e ferro, foram observados em concentrações menores nas fibras de Phormium tenax em comparação com os dados de Seo et al. (2018). Por exemplo, o ferro nas amostras deste estudo apresentou concentrações máximas de 1,2% (P1), significativamente menores que os 17,2% encontrados na fibra de milho por Seo et al. (2018). O alumínio foi encontrado em teores variando entre 0,6% e 1,3%, em comparação com os valores de 1,3% a 2,2% observados nas fibras de Seo *et al.* (2018). O magnésio, detectado em teores entre 0,3% e 0,6% nas fibras de Phormium tenax, apresentou uma concentração semelhante àquela observada por Seo et al. (2018), que relataram a presença do elemento em quantidades modestas nas suas amostras de fibras vegetais. Estes resultados sugerem que as fibras de Phormium tenax apresentam uma composição elementar distinta das fibras estudadas por Seo et al. (2018), particularmente em relação aos teores de cálcio e silício.

O estudo apresentado por Pinto, Silva e Fujiyama (2022), descreve a composição química de duas amostras da fibra de timbó-açu, com análise quantitativa dos elementos por meio de EDS. Conforme seus resultados, para a primeira amostra, o carbono foi o elemento predominante (60,55%), seguido pelo oxigênio (39,07%); foram também detectadas pequenas quantidades de potássio (0,23%), cloro (0,08%) e cálcio (0,07%). Para a amostra 2, o carbono permaneceu como o elemento principal (60,36%), seguido de oxigênio (39,12%); outros elementos identificados incluíram enxofre (0,13%), potássio (0,23%), cálcio (0,13%) e ferro (0,04%) em proporções menores. Ao comparar estes dados com os resultados de *Phormium tenax* descritos anteriormente, observa-se que, embora o carbono e o oxigênio também sejam os principais componentes das fibras de *Phormium* 

*tenax*, as proporções variam significativamente. No presente estudo, o teor de carbono nas fibras de *Phormium tenax* variou de 51,5% a 67,4%, e o oxigênio de 31,5% a 43,2%. Estas diferenças podem ser atribuídas aos tratamentos químicos aplicados às amostras de *Phormium tenax*, como o uso de NaOH e etanol, que podem ter alterado a composição da superfície da fibra. Em contraste, as fibras de timbó-açu foram analisadas *in natura*, sem tratamentos químicos. Além disto, enquanto as fibras de *Phormium tenax* apresentaram concentrações mais elevadas de cálcio e magnésio, enquanto as fibras de timbó-açu mostraram teores bastante baixos destes elementos, refletindo diferenças na origem das fibras.

Zidi e Miraoul (2024) determinaram a composição química das fibras de cacto não tratadas e tratadas com álcalis. Nas fibras de cacto não tratadas, os valores foram de 32,71% para carbono, 46,73% para oxigênio, 13,83% para nitrogênio e 4,38% para cálcio. Após o tratamento alcalino, observou-se uma redução nos teores de carbono (30,53%), nitrogênio (11,4%) e cálcio (2,72%), enquanto o teor de oxigênio aumentou para 50,50%. Comparando com os resultados da composição química das fibras de *Phormium tenax*, observa-se que, em ambos os casos, o tratamento químico promoveu alterações significativas nos elementos. Outro aspecto a ser considerado é o fato de que as fibras de Phormium tenax possuem uma maior quantidade de carbono, o que pode estar relacionado à sua composição lignocelulósica mais complexa (THANDAVAMOORTHY; DEVARAJAN; THANAPPAN, 2023). As fibras de cacto tratadas com álcalis apresentaram maior teor de oxigênio, o que pode indicar a remoção de substâncias durante o tratamento alcalino. Isto indica a eficácia do tratamento alcalino, similar ao que ocorreu com Phormium tenax.

## 7.1.4 FTIR das polpas brutas de Phormium tenax

Os resultados de espectroscopia FTIR da polpa bruta de *Phormium tenax* são apresentados na FIGURA 43.



FIGURA 43 - ESPECTROS DE FTIR DAS POLPAS BRUTAS DE *PHORMIUM TENAX* 

FONTE: O autor (2022)

O QUADRO 6 apresenta as principais bandas observadas por meio de espectroscopia FTIR nas amostras das polpas brutas de *Phormium tenax* após os tratamentos químicos e os tipos de vibração correspondentes.

| (  |                                       |  |  |  |  |
|--|---------------------------------------|--|--|--|--|
| ALTERAÇÕES<br>OBSERVADAS NO<br>PICO OU BANDA | NÚMERO DE<br>ONDA (CM <sup>-1</sup> ) | TIPO DE VIBRAÇÃO   |  |  |  |
| Aumento em T3 e T4                           | 3340                                  | Estiramento da ligação O-H, dos grupos hidroxila da celulose   |  |  |  |
| Diminuição em T3 e<br>T4                     | 2900                                  | Vibração de estiramento em ligações -CH de porções<br>amorfas de celulose                              |  |  |  |
| Desaparecimento em<br>T3 e T4                | 1730                                  | Estiramento da carbonila presente em grupos acetil e<br>urônicos da hemicelulose                       |  |  |  |
| Diminuição em T3 e<br>T4                     | 1500                                  | Estiramento das ligações C=C no sistema conjugado dos<br>anéis aromáticos da lignina e da hemicelulose |  |  |  |
| Desaparecimento em<br>T3 e T4                | 1250-1230                             | Deformação angular associada a álcoois primários (C-H-O)<br>presentes na lignina e na hemicelulose     |  |  |  |
| EQNITE: $O$ substant (2024)                  |                                       |  |  |  |  |

QUADRO 6 - PRINCIPAIS BANDAS DE FTIR DAS POLPAS DE PHORMIUM TENAX

FONTE: O autor (2024)

O aumento da banda em 3340 cm<sup>-1</sup>, observado nas amostras T3 e T4, indica remoção de componentes não celulósicos, como lignina e hemicelulose, uma vez que esta banda corresponde ao estiramento da ligação O-H da celulose (AJOUGUIM *et al.*, 2018).

A banda em 2900 cm<sup>-1</sup> está relacionada à vibração de estiramento em ligações -CH de porções amorfas da celulose; sua diminuição em T3 e T4 sugere a possível remoção deste constituinte pelos tratamentos 3 e 4, o que pode ser considerado desejável, já que a celulose amorfa é menos resistente mecanica e termicamente, devido à sua estrutura menos organizada em relação à celulose cristalina (CIOLACU *et al.*, 2010).

O desaparecimento da banda em 1730 cm<sup>-1</sup> das amostras T3 e T4, correspondente ao estiramento de grupos acetil e urônicos da hemicelulose, confirma a eficiência dos tratamentos químicos 3 e 4 na eliminação deste componente (AJOUGUIM *et al.*, 2018).

A redução da intensidade da banda em 1500 cm<sup>-1</sup> em T3 e T4 evidencia a remoção parcial de lignina e hemicelulose, já que esta banda corresponde à vibração de estiramento das ligações C=C presentes no sistema conjugado dos anéis aromáticos destes constituintes (LENHANI *et al.*, 2018).

Por fim, o desaparecimento, em T3 e T4, da banda entre 1250-1230 cm<sup>-1</sup>, atribuída à deformação angular de álcoois primários da ligação entre carbono, oxigênio e hidrogênio no grupo hidroxila, presentes na lignina e hemicelulose, indica sua remoção com a aplicação dos tratamentos 3 e 4 (LENHANI *et al.*, 2018).

Estes resultados de espectroscopia FTIR confirmam que os tratamentos 3 e 4 foram eficazes na remoção de lignina e hemicelulose das polpas de *Phormium tenax*.

### 7.1.5 TGA das fibras de Phormium tenax

A FIGURA 44 apresenta as curvas de TGA e DTG para as polpas brutas de *Phormium tenax* provenientes dos tratamentos 1, 2, 3 e 4. As curvas de TGA revelaram três eventos principais. O primeiro corresponde à perda de umidade das amostras, um processo que ocorre devido à natureza hidrofílica da celulose e da hemicelulose. O segundo evento está relacionado à pirólise da celulose e da hemicelulose. O terceiro evento está relacionado à decomposição da lignina, que, por sua elevada resistência à pirólise, desempenha um papel protetor contra a oxidação, graças à estabilidade conferida pelos grupos aromáticos presentes em sua estrutura molecular, o que faz com que, em geral, as fibras *in natura* exibam uma taxa de degradação menor em comparação às tratadas (Pereira *et al.*, 2010). A degradação térmica da hemicelulose e da celulose geralmente ocorre entre 250 e 380 °C; a lignina, por sua vez, apresenta um comportamento diferente, degradando-

se em um intervalo de temperatura mais amplo, iniciando em temperatura ambiente e resistindo até aproximadamente 900 °C (SATYANARAYANA *et al.*, 2013).



FIGURA 44 - CURVAS OBTIDAS PARA AS POLPAS DE *PHORMIUM TENAX*: (A) TGA - P1, (B) DTG - P1, (C) TGA - P2, (D) DTG - P2, (E) TGA - P3, (F) DTG - P3, (G) TGA - P4, (H) DTG - P4

Pode ser observado na FIGURA 44 que o platô até onde as amostras P1, P2, P3 e P4 são estáveis termicamente ocorreu respectivamente até 225,1 °C, 243 °C, 240,9 °C, 242,6 °C; percebe-se, portanto, maior estabilidade das amostras P3 e P4 em relação à polpa tratada apenas com água. Após os tratamentos, as amostras P3 e P4, sofreram degradação máxima em temperaturas menores (383,4 °C e 378,6 °C, respectivamente) do que as amostras P1 e P2 (400,6 °C e 408,5 °C, respectivamente), devido à remoção de componentes que protegiam as fibras, sendo que as amostras P3 e P4, que perderam lignina, foram as mais afetadas. Como o procedimento de TGA foi realizado em atmosfera de nitrogênio e não de ar, não houve queima completa das amostras, e os resíduos não correspondem aos teores de cinzas.

A TABELA 14 apresenta os valores de temperatura do início ( $T_{onset}$ ) e fim ( $T_{endset}$ ) dos principais eventos ocorridos com o aumento de temperatura, bem como a temperatura de pico de máxima degradação ( $T_{máx}$ ) correspondente à DTG para os casos supramencionados, além da amostra *in natura* do trabalho de Furtado (2020).

| ΔΜΟΣΤΡΔ   | Т (°С)      | Turkey (°C)  | Τ         | PERDA DE MASSA |  |  |  |  |
|-----------|-------------|--------------|-----------|----------------|--|--|--|--|
| AMOSTIA   | Tonset ( C) | Tendset ( C) | Tmax (-C) | (%)            |  |  |  |  |
| 1º Evento |             |              |           |                |  |  |  |  |
| In natura | 38,0        | 130,0        | -         | 8-9            |  |  |  |  |
| P1        | 38,5        | 110,4        | -         | 10,9           |  |  |  |  |
| P2        | 50,7        | 111,3        | _         | 3,9            |  |  |  |  |
| P3        | 42,0        | 105,9        | -         | 9,7            |  |  |  |  |
| P4        | 40,0        | 108,0        | -         | 9,6            |  |  |  |  |
| 2º Evento |             |              |           |                |  |  |  |  |
| In natura | 200,0       | 325,0        | -         | 55-56          |  |  |  |  |
| P1        | 300,3       | 330,1        | 322,5     | 53,0           |  |  |  |  |
| P2        | 301,9       | 335,2        | 324,2     | 50,1           |  |  |  |  |
| P3        | 309,2       | 335,3        | 325,4     | 55,5           |  |  |  |  |
| P4        | 306,9       | 335,9        | 323,8     | 56,4           |  |  |  |  |
| 3º Evento |             |              |           |                |  |  |  |  |
| In natura | 325,0       | 450,0        | _         | 33,0           |  |  |  |  |
| P1        | 397,1       | 428,1        | 400,6     | 32,8           |  |  |  |  |
| P2        | 400,2       | 430,7        | 408,5     | 25,7           |  |  |  |  |
| P3        | 367,2       | 404,1        | 383,4     | 30,3           |  |  |  |  |
| P4        | 364,3       | 405,4        | 378,6     | 27,4           |  |  |  |  |

TABELA 14 - TEMPERATURAS DE *ONSET* E *ENDSET* DA FIBRA *IN NATURA* E DAS POLPAS BRUTAS DE *PHORMIUM TENAX* 

FONTE: O autor (2023)

Comparando os valores da TABELA 14 do presente estudo com os resultados de Furtado (2020), referentes às fibras de *Phormium tenax in natura*, percebe-se que o intervalo de temperaturas cuja perda de massa está relacionada à vaporização da água presente nas amostras (1° evento) sofreu uma diminuição para todas as polpas. Para o segundo evento térmico, no presente trabalho notou-se uma maior temperatura de início  $(T_{onset})$  e menor temperatura de finalização  $(T_{endset})$  do processo de degradação da hemicelulose e da celulose, o que pode ser atribuído à remoção da hemicelulose, mesmo pelos tratamentos mais brandos, como os tratamentos 1 e 2. O terceiro evento térmico apresenta valores de  $T_{endset}$  menores em relação à fibra *in natura*, possivelmente devido à remoção de lignina, que é bastante resistente à pirólise. Em geral, as polpas brutas de *Phormium tenax* apresentaram valores de perda de massa correspondentes aos encontrados na literatura, para cada estágio de degradação térmica, em análises por meio de TGA.

No presente estudo, verificaram-se os teores de resíduos de 3,3%, 20,3%, 4,5% e 6,6%, para as amostras P1, P2, P3 e P4, respectivamente. O teor de resíduos da amostra P2, que apresentou um valor de 20,3%, se destaca como significativamente mais alto em comparação com as demais amostras (P1, P3 e P4) e com o intervalo de 2 a 4% para a amostra *in natura* reportado por Furtado (2020). Este valor elevado sugere uma possível incongruência, que pode ser atribuída a fatores como contaminação, erros experimentais ou variabilidade inadequadamente controlada durante o tratamento da amostra. Em razão disto, descartar o resultado de P2 pode ser justificável para evitar que esta discrepância impacte negativamente a interpretação dos dados globais do estudo.

Os tratamentos alcalinos aplicados às polpas de *Phormium tenax* resultaram em um aumento na temperatura de degradação da hemicelulose e da celulose, evidenciando maior estabilidade térmica destes componentes. A redução da temperatura de degradação da lignina e a menor perda de massa no terceiro evento sugerem que o tratamento removeu parte da lignina. Este comportamento é semelhante ao observado por Babu *et al.* (2020) em outras fibras, como *Yushania alpina* e *Phaseolus vulgaris*, onde os tratamentos alcalinos também resultaram em maior estabilidade térmica e menor perda de massa em temperaturas iniciais, especialmente quando tratados com concentrações ideais de NaOH, como 12% para *Yushania alpina* e 5% para *Phaseolus vulgaris*.

Ao se compararem os resultados do tratamento alcalino de Puglia *et al.* (2013a) com as amostras de *Phormium tenax* tratadas com álcali (P3 e P4) e a fibra *in natura* na TABELA 7, algumas tendências de estabilidade térmica puderam ser observadas. No primeiro evento, relacionado à perda de umidade, a fibra *in natura* apresentou temperaturas de *onset* e *endset* de 38 °C e 130 °C, respectivamente. As amostras tratadas com álcali (P3 e P4) mostraram uma leve diminuição nestas temperaturas, T<sub>onset</sub> variou entre 40,4 °C e

48,0 °C e T<sub>endset</sub> entre 105,9 °C e 108,0 °C. Esta redução nas temperaturas de início e fim de evaporação indicou, conforme observado por Puglia et al. (2013a), que o tratamento alcalino pode ter removido moléculas hidrofílicas superficiais, como ceras, facilitando a perda de umidade em uma faixa de temperatura mais baixa. No segundo evento do presente estudo, que envolveu a degradação de hemiceluloses e celulose, a Tonset para a fibra in natura foi de 200 °C, enquanto para as amostras P3 e P4 as temperaturas aumentaram para 309,2 °C e 306,9 °C, respectivamente; além disto, T<sub>máx</sub> para P3 e P4 foram 323,8 °C e 323,8 °C, um pouco superiores ao valor para a fibra in natura. Estes dados sugeriram que o tratamento alcalino contribuiu para uma estabilidade térmica ligeiramente superior na degradação de hemicelulose e celulose, semelhante ao efeito observado por Puglia et al. (2013a), onde o tratamento com álcali melhorou a estabilidade térmica destes componentes. No terceiro evento, que corresponde à decomposição da lignina, observou-se que a Tonset da fibra in natura foi de 325 °C, enquanto as amostras P3 e P4 apresentaram valores maiores de Tonset (367,2 °C e 364,3 °C, respectivamente). No entanto, as temperaturas de Tendset para P3 e P4 (404,1 °C e 405,4 °C) foram inferiores à Tendset da fibra in natura (450 °C), o que sugeriu que, apesar do tratamento alcalino ter aumentado a temperatura de início de degradação da lignina, a temperatura final de decomposição ocorreu em faixas menores. Isto pode indicar uma remoção parcial da lignina, reduzindo sua estabilidade térmica, um efeito consistente com o observado por Puglia et al. (2013a).

Na seção a seguir são apresentados os resultados da extração de celulose nanofibrilada de *Phormium tenax*, bem como de sua caracterização.

## 7.1.6 MEV da Polpa Bruta de Phormium tenax

As micrografias das polpas brutas de *Phormium tenax* obtidas por meio de MEV são apresentadas a seguir. A FIGURA 45 mostra aumentos de 100 a 1,5 kx na polpa tratada apenas com água (P1), sob pressão de 2,8 kgf/cm<sup>2</sup>, agitação de 2,5 rpm e temperatura de 140 °C.

# FIGURA 45 - MICROGRAFIAS DE MEV DA P1 COM AUMENTOS DE: (A) 100 X, (B) 500 X, (C) 500 X, (D) 1,5 KX



FONTE: O autor (2024)

Nas micrografias da P1 é possível observar diversos componentes maiores que envolvem as fibras de celulose, provavelmente compostos de impurezas, graxas e óleos, assim como observado por Pereira *et al.* (2010) em fibras do pseudocaule de bananeira sem tratamento químico. Ao se comparar a FIGURA 45(b) com a FIGURA 18 da amostra *in natura* de *Phormium tenax* do trabalho de Furtado (2020), percebe-se que o tratamento apenas com água manteve a estrutura original das fibras.

A FIGURA 46 apresenta as micrografías das polpas tratadas com etanol e água, sob pressão de 2,8 kgf/cm<sup>2</sup>, agitação de 2,5 rpm e temperatura de 140 °C.



FIGURA 46 - MICROGRAFIAS DE MEV DA P2 COM AUMENTOS DE: (A) 500 X, (B) 500 X, (C) 1,5 KX, (D) 3,5 KX

FONTE: O autor (2024)

Nas imagens com aumento de 500 x, da FIGURA 46, observa-se a disposição entrelaçada das fibras, com algumas já mostrando sinais de desestruturação, possivelmente devido ao tratamento combinado de água e etanol. Em uma ampliação de 1,5 kx, a superfície das fibras exibe texturas irregulares e evidências de remoção parcial de componentes superficiais. A 3 kx, nota-se com mais clareza a exposição de regiões

internas das fibras, com camadas revelando fissuras e áreas com superfícies mais lisas em comparação com a FIGURA 45(d), sugerindo que o etanol agiu na remoção de componentes estruturais, como ceras e outras substâncias externas.

A FIGURA 47 apresenta as micrografías das polpas tratadas com NaOH e água, sob pressão de 2,8 kgf/cm<sup>2</sup>, agitação de 2,5 rpm e temperatura de 140 °C.

FIGURA 47 - MICROGRAFIAS DE MEV DA P3 COM AUMENTOS DE: (A) 500 X, (B) 500 X, (C) 1,5 KX, (D) 3,5 KX



FONTE: O autor (2024)

Assim como das fibras de bagaço de cana do trabalho de Benini (2011), o xilema se tornou mais aparente após o tratamento alcalino, como pode se observar na FIGURA 47(d).

O xilema é um tecido vegetal especializado na condução de água e nutrientes das raízes para o restante da planta. Este tecido é composto por diferentes tipos de células, como traqueídes e elementos de vaso, que possuem paredes celulares secundárias altamente lignificadas, garantindo resistência e eficiência no transporte de substâncias. Nas células do xilema, a parede celular apresenta uma organização em camadas. Primeiramente, a parede primária (P) é formada durante o crescimento inicial da célula, sendo composta principalmente de celulose, hemicelulose e pectina, apresentando uma espessura relativamente fina nas células do xilema. Com o desenvolvimento da célula, forma-se a parede secundária, que inclui três camadas (S1, S2 e S3). Entre elas, a camada S2 é a mais espessa e importante estruturalmente, sendo rica em celulose e lignina, que confere, além de rigidez, impermeabilidade, característica essencial para a condução de água. A lamela média, por sua vez, é a camada externa que une as células adjacentes, composta majoritariamente por pectina. O xilema é um dos tecidos vegetais mais lignificados, o que o torna rígido e resistente (RODRIGUES; AMANO; ALMEIDA, 2015; MELO JR., 2017). A sua desorganização, percebida na FIGURA 47(d) pode ser atribuída à remoção de lignina.

A FIGURA 48 apresenta as micrografias das polpas do presente trabalho tratadas com NaOH/etanol e água, sob pressão de 2,8 kgf/cm<sup>2</sup>, agitação de 2,5 rpm e temperatura de 140 °C.

## FIGURA 48 - MICROGRAFIAS DE MEV DA P4 COM AUMENTOS DE: (A) 500 X, (B) 500 X, (C) 1,5 KX, (D) 3,5 KX



FONTE: O autor (2024)

Observa-se que, assim como no estudo de Lopes *et al.* (2010), o tratamento químico removeu parte dos componentes presentes na superfície fibras submetidas ao tratamento somente com água, ao comparar-se a FIGURA 48(c) com a FIGURA 45(d), já que se percebe uma superfície mais lisa após o tratamento com NaOH/etanol. Pereira *et al.* (2010) relatam terem observado efeitos do tratamento alcalino aplicado em fibras do pseudocaule de bananeira, como a dissolução da hemicelulose. Ressaltando que o parênquima é um tipo de tecido vegetal rico em hemicelulose; alterações em sua estrutura após tratamento químico com NaOH/etanol podem indicar a remoção deste constituinte.

#### 7.2 NANOCELULOSE DE PHORMIUM TENAX

A seguir são apresentados os resultados referentes à extração e caracterização da nanocelulose de *Phormium tenax* por meio de MEV, MET, FTIR, DRX.

#### 7.2.1 Extração de nanocelulose das fibras de *Phormium tenax*

A celulose nanofibrilada (CNF), como mencionado anteriormente, pode ser obtida a partir de plantas, utilizando-se um processo de cisalhamento que fragmenta as fibras maiores em fibras de escala nanométrica. Este método resulta em CNF composta por regiões cristalinas e amorfas de celulose, e as dimensões das nanofibras podem variar significativamente. A flexibilidade das regiões amorfas da celulose, combinada com sua elevada razão de aspecto, facilita o entrelaçamento dessas nanofibras, o que permite a formação de géis viscosos mesmo em baixas concentrações.

Para as polpas P1 e P2 foi realizado um total de 10 passes no moinho, mas mesmo após este número de passes, obtiveram-se suspensões aquosas. A desfibrilação não resultou na formação do gel esperado, sugerindo que a intensidade dos tratamentos químicos não foi adequada para a suficiente extração de celulose para a obtenção de CNF de *Phormium tenax*. A continuidade da desfibrilação além de 10 passes não traria benefícios significativos e representaria, portanto, uma perda de energia.

Já para as polpas P3 e P4, foi adotado um número de 5 passes, considerando que este número foi suficiente para a obtenção do gel desejado. Realizar mais de 5 passes nestas amostras poderia resultar na degradação da nanocelulose extraída, pois o processo de desfibrilação excessiva pode romper as fibras, prejudicando a estrutura e as propriedades das CNF's.

Desta forma, percebeu-se a necessidade da presença de NaOH para a remoção de lignina e maior exposição da celulose, bem como para a obtenção de nanofibras na consistência de gel. O tratamento da amostra P4 foi também o mais efetivo na remoção de extrativos totais. As amostras P3 e P4, são adequadas para obtenção de nanocelulose de folhas de *Phormium tenax* e provavelmente, devido ao menor teor de lignina da amostra P4 (portanto, da amostra de nanocelulose T4), esta amostra terá um potencial de reforço maior do que a da nanocelulose T3.

A FIGURA 49 apresenta as nanoceluloses obtidas no presente trabalho e a microcelulose comercial Exilva, que também foi incorporada em PVAc, para fins de comparação.

FIGURA 49 - CELULOSE: (A) NANOFIBRILADA T3, (B) NANOFIBRILADA T4, (C) MICROFIBRILADA EXILVA



FONTE: O autor (2023)

Como se observa na FIGURA 49(a), a nanocelulose obtida após o tratamento com NaOH apresentou consistência de gel; no entanto, como se vê na FIGURA 49(b), este efeito é mais pronunciado a partir do tratamento com NaOH/etanol. Outro aspecto a ser observado é a coloração menos intensa na amostra da FIGURA 49(b). As amostras de nanocelulose deste trabalho não foram submetidas a reações de branqueamento. Apesar da cor marrom clara, os nanocompósitos que serão mostrados na SEÇÃO 7.3.1 ficaram esbranquiçados, como a cor da matriz de PVAc, devido ao baixo teor de CNF no material. A celulose microfibrilada Exilva (FIGURA 49(c)), obtida a partir de árvores da espécie Pinus, apresenta-se em suspensão aquosa, com coloração esbranquiçada, opaca, inodora e com partículas visíveis. De acordo com o catálogo do fabricante, as microfibrilas de celulose formam uma estrutura tridimensional e criam agregados flexíveis. Segundo o fabricante, a celulose microfibrilada Exilva é caracterizada por sua alta viscosidade quando em repouso, propriedades de afinamento significativo sob cisalhamento, além de oferecer uma tensão de escoamento ajustável, resultando em uma força de gel robusta. Esta amostra destaca-se pelo seu elevado valor de retenção de água, propriedades excepcionais de formação de filme e barreiras eficazes contra ar e gases (EXILVA, 2024).

A FIGURA 50 mostra uma micrografia de MEV da celulose nanofibrilada T3 (CNF-T3), com aumento de 50 kx.



FIGURA 50 - MICROGRAFIA DE MEV DA CNF-T3

FONTE: O autor (2023)

A micrografia da amostra CNF-T3 revelou uma rede densa de nanofibras de celulose, com boa dispersão das fibras e algumas aglomerações pontuais. Além disto, é possível observar pequenas partículas esféricas aderidas à superfície das fibrilas, possivelmente resultantes de contaminantes ou resíduos do processo de produção. As nanofibras apresentaram uma dimensão uniforme, com estrutura fina e bem individualizada, característica da celulose nanofibrilada.

A FIGURA 51 mostra uma micrografia de MEV da celulose nanofibrilada T4 (CNF-T4), com aumento de 50 kx.



FIGURA 51 - MICROGRAFIA DE MEV DA CNF-T4

FONTE: O autor (2023)

A amostra CNF-T4 também exibiu uma rede de nanofibras de celulose, com uma distribuição mais uniforme em comparação à CNF-T3. A presença de partículas aderidas é menos evidente nesta imagem, e as nanofibras são alongadas e bem dispersas. A espessura das nanofibras parece um pouco maior do que na amostra CNF-T3, sugerindo um nível de fibrilação ligeiramente inferior, ou diferenças no tratamento aplicado durante a produção.

A FIGURA 52 mostra uma micrografia de MEV da celulose microfibrilada Exilva (CMF-E), com aumento de 10 kx.





FONTE: O autor (2023)

A micrografia da CMF-E revelou fibras de celulose com dimensões significativamente maiores e uma morfologia menos homogênea do que as amostras de CNF. As fibras são mais grossas, com aglomerações e uma estrutura irregular, que reflete um grau de fibrilação menor. Esta morfologia é esperada para celulose microfibrilada, onde as fibras não são completamente individualizadas, mas permanecem em agregados maiores (FIGURA 53), diferentemente das CNF's.

FIGURA 53 - AGREGADO DE MICROFIBRILAS DE CELULOSE EM TAMANHO MICROMÉTRICO: (A) IMAGEM DE 10 μM, (B) AMPLIAÇÃO DA IMAGEM À ESQUERDA



FONTE: EXILVA (2024)

De acordo com o fabricante, para garantir a eficácia da celulose microfibrilada Exilva na formulação, é essencial que esta seja completamente dispersa na água disponível, utilizando forças de alto cisalhamento. Também é aconselhável que a mistura de Exilva com água seja incorporada logo nas fases iniciais do processo de formulação. O desempenho da rede tridimensional de Exilva em uma aplicação específica depende em grande parte das características da matriz utilizada. Fatores como carga, densidade, tamanho e concentração de partículas, força iônica da matriz, polaridade dos líquidos ou solventes, e a proporção entre a fase orgânica e a aquosa podem influenciar este comportamento. Tanto a Exilva P quanto a Exilva F são altamente estáveis, mesmo em condições de pH extremas, variando entre 1 e 13. As diferenças entre Exilva P e Exilva F resultam principalmente do tamanho dos agregados de microfibrilas, o que influencia as propriedades da rede tridimensional. Exilva F se destaca por ter maiores viscosidade Brookfield, valor de retenção de água e resistência à tração, enquanto a Exilva P se sobressai em termos de facilidade de incorporação e redispersão em água (EXILVA, 2024). No presente trabalho foi utilizada a celulose microfibrilada Exilva F.

A micrografia de MET da CNF-T3 é apresentada a seguir.


FONTE: O autor (2023)

A micrografia de MET da amostra CNF-T3 revelou a presença de nanofibras com uma espessura em torno de 20,62 a 24,76 nm. Isto complementa a observação de MEV (FIGURA 50), onde as nanofibras eram finas e bem dispersas, mostrando mais detalhes sobre a dimensão real das nanofibras observadas na análise de MEV.

A micrografia de MET da CNF-T4 é apresentada a seguir.



FONTE: O autor (2023)

Na micrografia de MET da CNF-T4, as nanofibras também apresentaram dimensões semelhantes, com diâmetros variando entre 19,23 e 28,11 nm. Estes valores

estão de acordo com a observação na micrografia de MEV (FIGURA 51), que mostrou nanofibras ligeiramente mais grossas e uniformemente distribuídas.

A micrografia de MET da CMF-E (Exilva) é apresentada a seguir.



FONTE: O autor (2023)

A micrografia de MET da CMF-E mostrou fibras de maior dimensão e estruturas sobrepostas, o que corresponde à micrografia de MEV (FIGURA 52), onde foram observadas fibras mais espessas e agregadas. A MET fornece uma visão mais detalhada das grandes fibras presentes na CMF-E, confirmando a baixa individualização das fibras, conforme observado na MEV.

Os tratamentos 3 e 4 para extração de celulose nanofibrilada de *Phormium tenax* utilizados no presente estudo mostraram-se viáveis, como evidenciado pelas imagens de MEV e MET. Ressaltando que as amostras de CNF-T3 e CNF-T4 foram preparadas com um tratamento químico mais amigável do ponto de vista ambiental, que incluiu pressão e temperatura elevadas, contrastando com a CNF extraída por Di Giorgio *et al.* (2020), que utilizou reagentes poluentes.

Nas seções a seguir serão analisados os nanocompósitos obtidos em uma etapa através da polimerização de acetato de vinila na presença das amostras de CNF-T3, CNF-T4 e da amostra comercial CMF-E.

#### 7.2.2 FTIR das polpas tratadas de Phormium tenax após desfibrilação mecânica

A FIGURA 57 mostra os espectros de FTIR das polpas de *Phormium tenax* P1, P2, P3 e P4 após a desfibrilação mecânica, ou seja, amostras T1, T2, T3 e T4.

FIGURA 57 - ESPECTROS DE FTIR DAS POLPAS TRATADAS DE *PHORMIUM TENAX* APÓS DESFIBRILAÇÃO MECÂNICA



FONTE: O autor (2022)

O QUADRO 7 apresenta as principais bandas de FTIR nas polpas tratadas de *Phormium tenax* após desfibrilação mecânica e os tipos de vibração correspondentes.

| ALTERAÇÕES                    | NÚMERO              |  |  |
|-------------------------------|---------------------|--|--|
| OBSERVADAS NO                 | DE ONDA             | TIPO DE VIBRAÇÃO   |  |
| PICO OU BANDA                 | (CM <sup>-1</sup> ) |  |  |
| Aumento em T3 e<br>T4         | 3340                | Estiramento da ligação O-H, dos grupos hidroxila da celulose   |  |
| Diminuição em T3 e<br>T4      | 2900                | Vibração de estiramento em ligações -CH de porções amorfas de celulose                                 |  |
| Desaparecimento em<br>T3 e T4 | 1730                | Estiramento da carbonila presente em grupos acetil e uônicos da hemicelulose                           |  |
| Diminuição em T3 e<br>T4      | 1500                | Estiramento das ligações C=C no sistema conjugado dos anéis<br>aromáticos da lignina e da hemicelulose |  |
| Desaparecimento em<br>T3 e T4 | 1250-1230           | Deformação angular associada a álcoois primários (C-H-O) presentes<br>na lignina e na hemicelulose     |  |
|                               |                     |  |  |

QUADRO 7 - PRINCIPAIS BANDAS DE FTIR DAS POLPAS TRATADAS DE *PHORMIUM TENAX* APÓS DESFIBRILAÇÃO MECÂNICA

FONTE: O autor (2024)

Em 3340 cm<sup>-1</sup> foi observado um aumento para T3 e T4 desta banda que corresponde à vibração de estiramento da ligação O-H, característica dos grupos hidroxila presentes na celulose (LENHANI *et al.*, 2018). O aumento na intensidade desta banda pode ser considerado um indicativo do aumento do teor de celulose nas amostras T3 e T4, em comparação a T1 e T2. Além disto, a diminuição no pico em 2900 cm<sup>-1</sup> para T3 e T4 indicou a remoção de porções amorfas de celulose destas amostras, o que pode ter promovido um aumento nos seus índices de cristalinidade, em comparação com T1 e T2 (CIOLACU *et al.*, 2010).

O desaparecimento da banda em 1730 cm<sup>-1</sup> nas amostras T3 e T4, correspondente ao estiramento dos grupos acetil e urônicos da hemicelulose, demonstrou a eficácia dos tratamentos químicos 3 e 4 na remoção deste constituinte (AJOUGUIM *et al.*, 2018).

A diminuição da intensidade da banda em 1500 cm<sup>-1</sup> em T3 e T4 indicou a remoção parcial de lignina e hemicelulose, pois esta banda está relacionada ao estiramento das ligações C=C presentes no sistema conjugado dos anéis aromáticos destes componentes (LENHANI *et al.*, 2018).

Além disto, a ausência da banda entre 1250-1230 cm<sup>-1</sup> em T3 e T4, atribuída à deformação angular de álcoois primários da ligação C-O-H na lignina e hemicelulose, indicou a remoção destes constituintes pelos tratamentos aplicados (LENHANI *et al.*, 2018).

Considerando-se os aumentos nas bandas características de grupos funcionais relacionados à presença de celulose, e ao mesmo tempo, diminuição ou desaparecimento de bandas referentes à presença de lignina e hemicelulose, pode-se afirmar que os tratamentos químicos com NaOH (tratamento 3) e NaOH/etanol (tratamento 4) foram eficientes na remoção dos componentes não celulósicos das amostras tratadas.

Na seção a seguir serão abordados os resultados de DRX das polpas de *Phormium tenax* tratadas após desfibrilação mecânica.

## 7.2.3 DRX das polpas tratadas de Phormium tenax após desfibrilação mecânica

Após a desfibrilação mecânica das polpas de *Phormium tenax* P1, P2, P3 e P4, foram obtidas as amostras T1, T2, T3 e T4. A FIGURA 58 mostra os difratogramas de DRX destas amostras, produzidas pela técnica de *casting*.

# FIGURA 58 - DIFRATOGRAMAS DE DRX DAS POLPAS TRATADAS DE *PHORMIUM TENAX* APÓS DESFIBRILAÇÃO MECÂNICA



Observam-se nos difratogramas da FIGURA 46, picos característicos da celulose I, situados em torno de 16,5°, referente ao plano (110) e 22,5°, referente ao plano (200) (SHARMA; KUMAR; SINGH, 2018; MANDAL; CHAKRABARTY, 2011; KLEMM *et al.*, 2005). O pico em torno de 35°, referente ao plano (400), também indicativo da presença de celulose I, aparece, embora sutilmente, nas curvas de T2, T3 e T4.

Como visto na FIGURA 3, adaptada de Klemm *et al.* (2005), quando ocorre a conversão em celulose II, percebe-se uma alteração no pico em torno de 22° da celulose I, o qual sofre uma diminuição. No entanto, não foi percebida alteração desse pico nos difratogramas de DRX das amostras submetidas aos tratamentos 1 a 4, como se observa na FIGURA 59, com o intervalo de 20 até 35°, em vez de 90° (FIGURA 58), para uma melhor visualização.

## FIGURA 59 - DIFRATOGRAMAS DE DRX DAS POLPAS TRATADAS DE *PHORMIUM TENAX* APÓS DESFIBRILAÇÃO MECÂNICA (20 ATÉ 35°)



Também não se observaram mudanças significativas nos difratogramas da FIGURA 59 em comparação ao publicado por Furtado (2020) referente à *Phormium tenax in natura*. A celulose I, naturalmente presente nas plantas, é mais rígida e resistente que a celulose II, formada por mercerização ou regeneração. Para preservar essas propriedades, preferem-se tratamentos que mantenham a celulose I (NASCIMENTO, 2018). Acrescentando que processos químicos brandos são mais sustentáveis, mas devem expor a celulose para desfibrilação. O ideal é equilibrar rigor do tratamento e desempenho do material, priorizando água, etanol e métodos térmicos ou mecânicos em vez de reagentes agressivos (SATYANARAYANA; FLORES-SAHAGUN; BOWMAN, 2017).

Di Giorgio *et al.* (2020) observou picos de DRX em 12° e 31° para celulose de *Phormium tenax*, os quais esses autores atribuíramm à celulose II, e que não foram percebidos na FIGURA 48.

Fortunati *et al.* (2013), que extraíram CNF de *Phormium tenax*, concluíram que a conversão de celulose I em celulose II foi influenciada pela concentração de álcali, sendo que a solução de NaOH a 17,5% foi suficiente para promover essa conversão.

No presente estudo, após os tratamentos químicos com NaOH a 15% aplicados às polpas submetidas à desfibrilação, houve um aumento substancial do índice de cristalinidade, em comparação às fibras *in natura* de Furtado (2020), cujo valor foi de

 $36,7 \pm 1,2\%$ . Os índices de cristalinade dos filmes das polpas tratadas de *Phormium tenax* após desfibrilação mecânica são apresentados na TABELA 15.

| APOS DESFIBRILAÇÃO MECANICA |                 |                              |         |
|-----------------------------|-----------------|------------------------------|---------|
| TRATAMENTO                  | $I_{002}$       | $I_{am}(2\theta=18^{\circ})$ | CrI (%) |
| T1                          | 290 (2θ=22,54°) | 107                          | 63,1    |
| Τ2                          | 329 (2θ=22°)    | 127                          | 61,4    |
| Т3                          | 260 (2θ=22°)    | 80                           | 69,2    |
| Τ4                          | 303 (2θ=22,52°) | 103                          | 66,0    |
| FONTE: O autor (2021)       |                 |                              |         |

TABELA 15 - ÍNDICE DE CRISTALINIDADE DAS POLPAS TRATADAS DE *PHORMIUM TENAX* APÓS DESFIBRILAÇÃO MECÂNICA

Os resultados do presente trabalho podem ser comparados aos encontrados por Duchemin e Staiger (2009), que investigaram o impacto de diferentes tratamentos em fibras de *Phormium tenax* para a produção de biocompósitos. O objetivo dos autores foi aumentar o teor de celulose das fibras através de tratamentos térmicos, álcali-térmicos e um novo método térmico-enzimático-térmico. As fibras não tratadas apresentaram *CrI* de 58,8%, enquanto as fibras tratadas termicamente atingiram *CrI* de 64,7%. O maior índice de cristalinidade foi observado nas fibras submetidas ao tratamento álcali-térmico, com valor de 75,2%, e as fibras tratadas pelo método inovador apresentaram *CrI* de 67,8%. (DUCHEMIN; STAIGER, 2009).

Em comparação com os resultados apresentados no QUADRO 2 da seção sobre a extração da nanocelulose de *Phormium tenax*, percebe-se que o índice de cristalinidade da celulose nanofibrilada de *Phormium tenax* apresentou valores em conformidade com os resultados observados em outros estudos. Os tratamentos 3 e 4, empregados no presente trabalho, mostraram-se os mais adequados, tendo-se em vista os índices de cristalinidade obtidos, de 69,2 e 66%, respectivamente. Salienta-se que fibras com alta cristalinidade podem promover maior reforço em materiais compósitos (ROSA *et al.*, 2012).

Comparativamente às amostras de T1 e T2, percebe-se que os resultados discutidos na seção anterior, sobre espectroscopia FTIR são corroborados pelos índices de cristalinidade superiores de T3 e T4, confirmando a eficácia dos tratamentos com NaOH e NaOH/etanol, respectivamente, para remoção de componentes não celulósicos como lignina e hemicelulose, além de porções amorfas da celulose.

### 7.3 PRODUÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS E MICROCOMPÓSITOS

A seguir serão apresentados os resultados da polimerização do acetato de vinila em emulsão, da produção dos nanocompósitos e microcompósitos, e de sua caracterização por meio de FTIR, DRX, ensaios de tração e MEV das superfícies de fratura dos corpos de prova.

## 7.3.1 Polimerização

Como as reações de polimerização foram baseadas no trabalho de Nozaki e Lona (2021), e esses autores relataram conversões de  $62,0 \pm 2,8\%$ ,  $65,6 \pm 4,6\%$  e  $59,2 \pm 3,2\%$  para o polímero puro, nancompósito *in situ* PVAc/CNC e microcompósito *in situ* PVAc/CMF, respectivamente, para um tempo de polimerização de 2 horas. Um tempo de polimerização mais longo pode favorecer uma maior conversão do monômero, permitindo que mais partículas se formem e que o polímero alcance uma estrutura mais densa e uniforme. Além disto, tempos mais longos podem reduzir a presença de oligômeros e monômeros residuais, melhorando as propriedades do material obtido. Desta forma, foi fixado o tempo de 2,5 horas para a polimerização do presente trabalho, mas como a viscosidade do meio reacional foi baixa, o efeito gel não deve ter ocorrido e, portanto, o polímero formado provavelmente apresentou uma distribuição de peso molecular estreita.

No trabalho de Nozaki e Lona (2021), durante todo o processo de polimerização, foi injetado gás nitrogênio para remover o oxigênio do sistema, o que não ocorreu no presente estudo. Outra adaptação realizada foi quanto ao tempo de agitação da nanocelulose ou da microcelulose dispersas em água com o surfactante no reator antes da adição do monômero. No trabalho de Nozaki e Lona (2021) este tempo foi de 1 hora, antes de se adicionar o monômero e o iniciador de polimerização, já no presente estudo foi de 15 minutos, devido a desafios decorrentes do compartilhamento do laboratório. O laboratório compartilhado entre o turno noturno exigiu esta adaptação para que fosse possível a montagem da bancada, aquecimento da água do banho-maria até 60 °C, reação de polimerização de 2,5 horas, desmontagem da bancada e lavagem das vidrarias.

Para a produção dos compósitos por meio de dispersão simples de CNC ou CMF, Nozaki e Lona (2021) utilizaram barra magnética para agitação por 5 minutos antes de sua adição ao PVAc; após a adição, o sistema foi agitado por 1 hora. No presente estudo não se utilizou barra magnética, mas agitação mecânica, com o tempo de agitação de 15 minutos após a adição de CNF ou CMF ao PVAc.

Quanto à produção dos filmes de PVAc, nanocompósitos e microcompósitos, no presente trabalho optou-se pela secagem em estufa, enquanto Lona e Nozaki (2021) utilizaram o método de *casting* com solvente.

A FIGURA 60 mostra o aspecto do látex obtido após a reação de polimerização em emulsão do acetato de vinila.

FIGURA 60 - LÁTEX OBTIDO APÓS POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO DE ACETATO DE VINILA



FONTE: O autor (2024)

Foram produzidos nanocompósitos e microcompósitos pela polimerização *in situ* do acetato de vinila, com concentrações de 1 a 5% de CNF-T3, CNF-T4 e CMF-E, ou seja, adicionando-se CNF ou CMF à água antes do início da reação, de acordo com a mesma metodologia utilizada para a obtenção do PVAc puro. Estas concentrações de CNF e CMF foram estipuladas a partir de dados da literatura.

O látex obtido em cada reação de polimerização foi vertido em formas de teflon de 18 cm de diâmetro, para sua secagem em estufa a 70 °C por 24 horas, visando-se a produção de filmes. Antes de se padronizar a secagem a 70 °C, foram testadas a secagem por convecção natural e a secagem em estufa a temperaturas menores, no entanto, estas condições mostraram-se inviáveis devido à demora para a obtenção de filmes uniformemente secos, o que comprometeria a repetibilidade dos experimentos. Outra dificuldade encontrada foi quanto à retirada dos filmes, inicialmente secos em placas de petri; optou-se então pelo uso de formas de teflon. Após diversas tentativas, ajustou-se a formulação para que se obtivessem filmes da espessura desejada, no caso  $0,5 \pm 0,1$  mm, determinada por meio de um paquímetro digital, sem que houvesse desperdício de reagentes, tendo-se em vista os fatores econômico e ambiental. Assim, após a primeira secagem bem sucedida chegou-se ao volume ótimo de látex (150 mL) para a produção dos filmes do PVAc, dos nanocompósitos e dos microcompósitos, descrito na TABELA 10.

A FIGURA 61 apresenta filmes de PVAc puro, nanocompósitos, e microcompósito com a maior concentração de reforço utilizada no presente estudo (PVAc/5%T3, PVAc/5%T4, PVAc/5%E).



FONTE: O autor (2024)

Como é possível observar por meio da FIGURA 61, o material com maior translucidez foi obtido por meio da adição de CNF-T4. O PVAc é um polímero amorfo e portanto, transparente; a adição de CNF poderia comprometer a transparência, mas aparentemente, devido às baixas concentrações do nanomaterial, isto não ocorreu com a adição de até 5% em massa.

Nozaki e Lona (2021), cuja metodologia foi adaptada para a produção dos filmes do presente trabalho, obtiveram diferentes compósitos por meio da polimerização em emulsão do acetato de vinila, com reforço de celulose nanocristalina ou de celulose microfibrilada de eucalipto, *in situ* ou em mistura mecânica simples após a polimerização. Para todos estes casos, os autores verificaram a estabilidade dos látices por mais de cinco meses, sem adicionarem nenhum tipo de estabilizador. Entretanto, no presente trabalho os látices não apresentaram estabilidade, sendo necessária a secagem para produção dos filmes logo após cada reação de polimerização. Foi utilizado o persulfato de amônio como iniciador, reagente solúvel em água; entretanto, provavelmente, o dodecil sulfato de sódio usado como surfactante não tenha sido suficiente para proporcionar estabilidade ao látex.

No presente trabalho também foi produzido um nanocompósito por meio de dispersão simples de CNF após a reação de polimerização do PVAc (mistura física do

PVAc com amostras de CNF). Foi usada a concentração de reforço que gerou o maior aumento na resistência à tração, em comparação ao PVAc puro, dentre os nanocompósitos produzidos *in situ*. Este nanocompósito produzido a partir da dispersão simples foi submetido a ensaios de tração. Os nanocompósitos e microcompósitos obtidos durante a polimerização de acetato de vinila na presença de CNF foram caracterizados também por meio de DRX, FTIR e MEV das superfícies de fratura dos corpos de prova, cujos resultados são apresentados nas seções a seguir.

153

## 7.3.2 Resultados de DRX dos nanocompósitos e microcompósitos

Os difratogramas do PVAc e dos nanocompósitos contendo CNF-T3 e CNF-T4, e dos microcompósitos contendo CMF-E são apresentados na FIGURA 62.



Como se observa nos difratogramas, o padrão de difração para o PVAc puro (primeira curva) exibe uma difração bastante difusa, indicando uma baixa cristalinidade, o que era esperado, já que o PVAc é conhecido por possuir uma estrutura com predominância da fase amorfa (HAMMAMI *et al.*, 2020). A nanocelulose é um material essencialmente cristalino (SANLORENZI, 2018). Nota-se que a incorporação de reforço produziu mudanças no padrão de difração, indicando possíveis interações entre as nanofibras ou microfibras de celulose e o PVAc, o que afetou a cristalinidade dos nanocompósitos e microcompósitos. Picos em torno de 22,2°, característicos de celulose, confirmaram a presença desta no interior da matriz amorfa, assim como evidenciado por Hammami *et al.* (2020). Outro pico típico da celulose, em torno de 14°, correspondente ao plano (001), segundo esses autores, possivelmente se encontra incorporado nos ressaltos apresentados pela estrutura amorfa do PVAc. Picos em torno de 16,4 e 22,2° são típicos para a celulose tipo I e atribuídos aos planos (101) e (002), respectivamente (KABOORANI; RIEDL, 2015).

A TABELA 16 apresenta o índice de cristalinidade de cada material produzido no presente trabalho, obtido pela razão entre a área cristalina e a área total dos gráficos gerados no software Origin<sup>®</sup>, que podem ser encontrados no APÊNDICE II. Pode ser observado que com a adição de CNF ou de CMF, o índice de cristalinidade aumentou, como esperado, já que são materiais cristalinos e a matriz de PVAc é amorfa.

| MICROCOMPOSITOS |                    |            |                                 |  |
|-----------------|--------------------|------------|---------------------------------|--|
| MATERIAL        | ÁREA<br>CRISTALINA | ÁREA TOTAL | ÍNDICE DE<br>CRISTALINIDADE (%) |  |
| PVAc            | 587,23             | 4237,82    | 13,86                           |  |
| PVAc/1%T3       | 991,38             | 4304,82    | 23,03                           |  |
| PVAc/2%T3       | 1889,27            | 7357,26    | 25,68                           |  |
| PVAc/3%T3       | 1844,16            | 3907,92    | 47,19                           |  |
| PVAc/4%T3       | 2200,67            | 6112,28    | 36,00                           |  |
| PVAc/5%T3       | 1558,06            | 3424,52    | 45,50                           |  |
| PVAc/1%T4       | 1567,9             | 3831,84    | 40,92                           |  |
| PVAc/2%T4       | 1230,65            | 3109,84    | 39,57                           |  |
| PVAc/3%T4       | 2071,03            | 4143,35    | 49,98                           |  |
| PVAc/4%T4       | 472,41             | 1883,79    | 25,08                           |  |
| PVAc/5%T4       | 1328,28            | 4659,66    | 28,51                           |  |
| PVAc/1%E        | 3983,35            | 13314,44   | 29,92                           |  |
| PVAc/2%E        | 1644,39            | 4092,6     | 40,18                           |  |
| PVAc/3%E        | 1611,47            | 4734,4     | 34,04                           |  |
| PVAc/4%E        | 2862,11            | 5627,89    | 50,86                           |  |
| PVAc/5%E        | 1734,22            | 3121,52    | 55,56                           |  |
|                 | TON                |            |                                 |  |

TABELA 16 - ÍNDICE DE CRISTALINIDADE DOS FILMES DE PVAC, NANOCOMPÓSITOS E MICROCOMPÓSITOS

FONTE: O autor (2024)

A FIGURA 63 exibe o índice de cristalinidade em função da concentração de celulose nano ou microfibrilada.

## FIGURA 63 - ÍNDICE DE CRISTALINIDADE DOS FILMES DE PVAC, NANOCOMPÓSITOS E MICROCOMPÓSITOS



A adição de diferentes tipos de celulose (CNF-T3, CNF-T4 e CMF-E) ao PVAc promoveu um aumento significativo da cristalinidade dos compósitos, evidenciado tanto pelos difratogramas quanto pelos índices de cristalinidade, com aumentos de até 240,48%, 260,61% e 300,87% com a adição de 3% de CNF-T3, 3% de CNF-T4 e 5% CMF-E, respectivamente. No entanto, o aumento do índice de cristalinidade não ocorreu de maneira linear, possivelmente devido à dispersão heterogênea da nanocelulose ou da microcelulose no interior da matriz.

## 7.3.3 FTIR dos nanocompósitos e microcompósitos

A FIGURA 64 apresenta os espectros de FTIR do PVAc puro e dos nanocompósitos contendo CNF-T3 e CNF-T4, e dos microcompósitos contendo CMF-E.





FONTE: O autor (2024)

O QUADRO 8 apresenta as principais bandas observadas nos espectros de FTIR dos filmes de PVAc, nanocompósitos e microcompósitos.

| MICROCOMPÓSITOS          |  |  |  |
|--------------------------|--|--|--|
| NÚMERO DE                | GRUPO FUNCIONAL IDENTIFICADO OU TIPO DE VIBRAÇÃO |  |  |
| ONDA (CM <sup>-1</sup> ) |  |  |  |
| 1725                     | Grupo funcional Carbonila do PVAc                |  |  |
| 1245-1275                | Grupo funcional Éster do PVAc                    |  |  |
| 1730                     | Estiramento C=O, relacionado à celulose          |  |  |

QUADRO 8 - PRINCIPAIS BANDAS DE FTIR DOS FILMES DE PVAC, NANOCOMPÓSITOS E MICROCOMPÓSITOS

| FONTE: O | autor | (2024) |  |
|----------|-------|--------|--|
|          | uuioi |        |  |

1035

Estiramento de ligações C=O, C-H, C-O-C e C-O de diferentes grupos funcionais

presentes em carboidratos

Algumas das bandas identificadas foram 1725 cm<sup>-1</sup>, correspondente à carbonila do PVAc, e o intervalo entre 1245-1275 cm<sup>-1</sup>, que está associado ao grupo éster deste polímero (RIGG-AGUILAR *et al.*, 2020).

Já a banda em 1035 cm<sup>-1</sup> está associada ao estiramento de ligações C=O, C-H, C-O-C e C-O, características de diferentes grupos funcionais presentes em carboidratos (SAMPAIO *et al.*, 2023).

A análise dos resultados de FTIR dos materiais produzidos no presente trabalho mostrou que a adição de CNF-T3, CNF-T4 e CMF-E ao PVAc provocou algumas alterações nos espectros, sugerindo interações entre o PVAc e os reforços adicionados. À medida que as concentrações de reforço aumentaram, principalmente para os nanocompósitos reforçados com CNF-T3 e CNF-T4, observou-se intensificação ou modificação em algumas bandas, como, por exemplo em 1730 cm<sup>-1</sup>, associada ao estiramento C=O, relacionado à celulose.

Estas alterações sugerem a influência das nanofibras de celulose de *Phromium tenax* na estrutura e provavelmente nas propriedades físico-químicas dos nanocompósitos de PVAc.

7.3.4 Resultados dos ensaios de tração dos nanocompósitos e microcompósitos

Os valores dos limites de resistência à tração, módulo de elasticidade e alongamento na fratura dos filmes de PVAc, nanocompósitos e microcompósitos são apresentados na TABELA 17.

Para fins de comparação entre métodos de produção dos nanocompósitos, após os ensaios de tração dos materiais obtidos por meio das reações de polimerização em emulsão

descritas na SEÇÃO 6.2.6, produziu-se um nanocompósito contendo 2% de CNF-T4 em dispersão simples (mistura física), representado por PVAc/T4d. Para isto, adicionou-se a nanocelulose após ter-se concluído a polimerização do PVAc, agitou-se a mistura por 15 minutos, e em seguida o filme foi produzido como nos demais casos. Escolheu-se esta concentração de reforço devido ao melhor resultado de limite de resistência à tração dentre os materiais produzidos em polimerização em emulsão. Pode ser observado que para a concentração de 2%, os nanocompósitos têm melhor desempenho do que o da mistura física e este, em relação ao PVAc puro, apresenta maior resistência. Portanto, pode-se sugerir que a interação entre a CNF e o PVAc é maior, quando o nanocompósito é obtido através da polimerização na presença do nanomaterial (in situ) do que quando é feita a mistura física em uma segunda etapa.

| FILME                 | CONCENTRAÇÃO DE  | LIMITE DE           | MÓDULO DE           | ALONGA MENTO       |  |
|-----------------------|------------------|---------------------|---------------------|--------------------|--|
|                       | CELULOSE NANO OU | RESISTÊNCIA À       | ELASTICIDADE        | ALONOAMENTO        |  |
|                       | MICROFIBRILADA   | TRAÇÃO (MPA)        | (MPA)               | (70)               |  |
| PVAc                  | 0                | $3,\!67 \pm 0,\!6$  | $54,26 \pm 2,5$     | $10,39 \pm 1,4$    |  |
|                       | 1%               | $4,21 \pm 0,3$      | $84,59 \pm 1,8$     | $10,35 \pm 1,2$    |  |
|                       | 2%               | $8,\!44 \pm 0,\!7$  | $265,66 \pm 29,0$   | $4,14 \pm 1,7$     |  |
| PVAc/T3               | 3%               | $4,\!29 \pm 0,\!4$  | $96{,}89 \pm 2{,}0$ | $7,84 \pm 1,2$     |  |
|                       | 4%               | $3,22 \pm 0,7$      | $86,28 \pm 3,1$     | $5,94 \pm 1,1$     |  |
|                       | 5%               | $1,\!18 \pm 0,\!2$  | $7{,}89 \pm 0{,}6$  | $5,92 \pm 2,4$     |  |
| PVAc/T4               | 1%               | $5,83 \pm 0,6$      | $85,84 \pm 3,0$     | $6,78 \pm 1,3$     |  |
|                       | 2%               | $11,\!88 \pm 1,\!0$ | $423,\!64\pm7,\!3$  | $3{,}90\pm0{,}3$   |  |
|                       | 3%               | $10{,}85\pm0{,}7$   | $324,05 \pm 5,7$    | $4,\!87\pm0,\!8$   |  |
|                       | 4%               | $8{,}18\pm0{,}6$    | $242,03 \pm 11,9$   | $4,41 \pm 1,5$     |  |
|                       | 5%               | $6,\!62 \pm 0,\!5$  | $176,76 \pm 15,4$   | $8{,}49\pm0{,}6$   |  |
| PVAc/E                | 1%               | $9,83 \pm 0,3$      | $230,86 \pm 26,1$   | $7{,}65\pm0{,}9$   |  |
|                       | 2%               | $4{,}49\pm0{,}4$    | $188,05 \pm 12,0$   | $6,16 \pm 1,0$     |  |
|                       | 3%               | $7{,}69\pm0{,}8$    | $193,\!38\pm8,\!8$  | $5,79 \pm 1,4$     |  |
|                       | 4%               | $5,00 \pm 0,6$      | $176,76 \pm 17,3$   | $8{,}49\pm0{,}4$   |  |
|                       | 5%               | $5,51 \pm 0,3$      | $221,90 \pm 3,8$    | $6{,}98\pm0{,}8$   |  |
| PVAc/T4d              | 2%               | $5,\!40 \pm 0,\!3$  | $147,90 \pm 21,4$   | $7,\!46 \pm 0,\!9$ |  |
| EONTE: O autor (2024) |                  |                     |                     |                    |  |

TABELA 17 - RESULTADOS DOS ENSAIOS DE TRAÇÃO DOS FILMES DE PVAC, ΝΑΝΟCOMPÓSITOS Ε ΜΙCROCOMPÓSITOS

FONTE: O autor (2024)

A FIGURA 65 apresenta os valores do limite de resistência à tração do PVAc puro, dos nanocompósitos e dos microcompósitos produzidos no presente trabalho. Há uma tendência de aumento na resistência à tração com o aumento da concentração de CNF ou CMF. Este comportamento, no entanto, não é linear, mesmo considerando o erro experimental, o que mostra que as amostras não estavam homogêneas. Mesmo com o uso de agitação mecânica, o reforço não foi distribuído uniformemente no PVAc, talvez pela tendência de entrelaçamento da CNF ou da CMF, misturadas ao meio reacional durante apenas 15 minutos antes do início da reação. Talvez um tempo maior de mistura fosse necessário para a obtenção de amostras mais homogêneas. De toda forma, os resultados mostraram uma nítida tendência de aumento da resistência à tração com a adição da celulose nanofibrilada de *Phormium tenax* na polimerização *in situ* (PVAc/T3 e PVAc/T4 a 2%), que reforçou mais o polímero, em comparação com a amostra comercial de celulose microfibrilada Exilva, e em comparação com a CNF misturada por dispersão simples com o PVAc após a polimerização (PVAc/T4d a 2%).





Os resultados do presente estudo mostraram que a resistência à tração dos compósitos aumentou com a adição de reforço até uma concentração entre 1% e 3%, variando conforme o tipo de reforço, com aumentos de até 130%, 223,43% e 167,84% com CNF-T3, CNF-T4 e CMF-E, respectivamente. Este comportamento é semelhante ao observado por Leal *et al.* (2020), que atribuíram o aumento da resistência a uma interação interfacial eficaz entre as nanofibras e a matriz de PVAc. No entanto, concentrações mais altas resultaram em aglomerados, o que pode explicar a redução da resistência à tração. Hamou *et al.* (2018) e Gong *et al.* (2011) também identificaram uma melhora na resistência à tração com o aumento de CNF's até uma concentração ideal, além da qual ocorrem defeitos e menor dispersão, reduzindo a performance.

Também foi percebido que a resistência à tração tende a aumentar com a redução do tamanho das partículas reforçadoras, o que sugere que a área superficial ampliada das partículas favoreceu uma transferência de tensão mais eficaz, elevando a resistência do material (PERESIN *et al.*, 2010).

A FIGURA 66 apresenta os valores do módulo de elasticidade do PVAc puro, dos nanocompósitos e dos microcompósitos desenvolvidos no presente estudo. Há uma tendência de aumento do módulo de elasticidade com a adição de CNF ou CMF, como esperado. O aumento no módulo de elasticidade com a adição de nanofibras e microfibras de celulose condiz com o modelo de percolação, que considera que o módulo de um nanocompósito é governado pela rede de carga. Neste contexto, a matriz polimérica é considerada excessivamente flexível para influenciar de forma significativa a rigidez global do material, a qual é mantida por interações fortes entre as partículas de reforço (RUSLI *et al.*, 2010). Este comportamento, no entanto, não se mostrou linear no presente estudo, mesmo considerando-se o erro experimental, mostrando novamente que as amostras não estavam homogêneas.

FIGURA 66 - MÓDULO DE ELASTICIDADE DOS FILMES DE PVAC, NANOCOMPÓSITOS E MICROCOMPÓSITOS



O comportamento do módulo de elasticidade da amostra PVAc/E, que variou menos do que das amostras reforçadas por CNF-T3 ou CNF-T4, sugere que a dispersão

desta amostra foi mais fácil durante o meio reacional da polimerização. As micrografias de MEV e de MET mostraram que as estruturas de CNF-T3 e CNF-T4 são menos ramificadas do que a estrutura da CMF-E; apesar disto a dispersão das celuloses nanofribriladas é mais difícil do que da microfibrilada. A difículdade de dispersão de CNF-T3 e CNF-T4 em comparação com a microcelulose Exilva pode ser explicada por diversos fatores estruturais e interfaciais. Estruturas menos ramificadas podem levar a uma maior tendência de agregação por interações intermoleculares, como pontes de hidrogênio entre as nanofibrilas, reduzindo sua dispersibilidade na matriz polimérica. Além disto, nanofibras de celulose apresentam uma área superficial elevada, o que intensifica as interações interfaciais, aumentando a viscosidade da suspensão e dificultando sua dispersão homogênea no meio de polimerização do PVAc. Como a celulose microfibrilada Exilva possui fibras mais espessas e menor razão de aspecto do que as CNF's, suas interações são menos intensas, favorecendo uma melhor dispersão. Outro fator relevante é a compatibilidade entre os reforços e a matriz, influenciada pelo grau de exposição dos grupos hidroxila na superfície das fibras. CNF's, por serem mais finas e menos ramificadas, possuem maior proporção de grupos hidroxila acessíveis, tornando a interação entre as próprias fibras mais forte do que com a matriz, levando à formação de aglomerados.

Os valores do módulo de elasticidade das amostras de PVAc/T4 e PVAc/T3 a 2%, produzidas por polimerização *in situ*, em comparação com a amostra PVAc/T4d a 2%, obtida por dispersão simples da nanocelulose no polímero já formado, sugerem que o método de incorporação da nanocelulose influencia significativamente a interação entre a fase polimérica e o reforço. A polimerização *in situ* favorece uma melhor ancoragem da matriz polimérica às nanofibras, promovendo uma interface mais eficiente e, consequentemente, uma transferência de tensão mais eficaz, o que pode resultar em um aumento do módulo de elasticidade. Já a dispersão simples pode levar a uma distribuição menos homogênea da nanocelulose, favorecendo a formação de aglomerados e reduzindo a eficiência do reforço mecânico. Estes resultados indicam que a estratégia de incorporação da nanocelulose desempenhou um papel fundamental nas propriedades finais dos nanocompósitos.

A FIGURA 67 apresenta os valores do alongamento na fratura do PVAc puro, dos nanocompósitos e dos microcompósitos produzidos. O PVAc apresenta uma temperatura de transição vítrea que varia entre 28 °C a 31 °C (DANIELS, 1986). Portanto, é um

polímero pouco flexível à temperatura ambiente, com 10,4% de alongamento, como mostra a FIGURA 68. Há uma tendência de redução no alongamento, com a adição de CNF ou CMF, como esperado, devido à limitação de deformação imposta pela presença do reforço.



FIGURA 67 - ALONGAMENTO NA FRATURA DOS FILMES DE PVAC, NANOCOMPÓSITOS E MICROCOMPÓSITOS

Quanto ao módulo de elasticidade do trabalho de De Rosa, Santulli e Sarasini (2010), exceto para os microcompósitos, os gráficos indicaram um pico em concentrações intermediárias, seguido de uma queda com concentrações mais altas, sugerindo que o excesso de reforço compromete a rigidez. Ressaltando que De Rosa, Santulli e Sarasini (2010) produziram compósitos com 20% de fibras curtas e Hamour *et al.* (2018) produziram nanocompósitos com porcentagens bem menores de reforço. este comportamento está de acordo com o trabalho de Hamou *et al.* (2018), que relataram aumento do módulo de elasticidade com a adição de CNF's e melhor interação com a matriz, e com Fortunati *et al.* (2014), que observaram aumento do módulo de Young com CNC, associado com a perda de flexibilidade. O alongamento à ruptura diminuiu conforme a concentração de reforço aumentou, indicando uma rigidez maior e menor ductilidade, o que também foi observado por Gong *et al.* (2011) e Spagnol (2013), que atribuíram a redução do alongamento à restrição na mobilidade das cadeias poliméricas. A análise geral dos gráficos, em consonância com outros estudos, sugere que a adição de nanocelulose ao

PVAc melhora as propriedades mecânicas até uma concentração ótima, sendo que concentrações superiores prejudicam estas propriedades devido à formação de aglomerados ou devido à má distribuição de tensões. A concentração de reforço ideal, em torno de 1% a 3% dependendo do tipo de nanocelulose, maximiza o desempenho mecânico dos compósitos sem comprometer sua integridade estrutural.

Comparando-se os resultados obtidos para os nanocompósitos com 2% de CNF-T4, produzidos por duas técnicas diferentes, percebeu-se que os menores valores de limite de resistência à tração e de módulo de elasticidade dos nanocompósitos produzidos por meio de dispersão simples das nanofibras de celulose após a polimerização do PVAc, podem ser explicados por sua menor interação com a matriz. A incorporação de CNF's em uma matriz de PVAc via polimerização em emulsão é um processo que possibilita a produção de um nanocompósito com propriedades aprimoradas. Durante o processo, as CNF's foram primeiramente dispersas na fase aquosa, que como foi observado, deveria ter ocorrido em um tempo maior do que 15 minutos para assegurar uma melhor homogeneização. Em seguida, iniciou-se a polimerização do acetato de vinila, na qual os radicais livres foram gerados, promovendo a formação de cadeias de poli(acetato de vinila) ao redor das CNF's. Este encapsulamento das CNF's dentro da matriz de PVAc ocorreu à medida que a polimerização em emulsão progridiu, criando uma estrutura composta em que as nanofibras foram integradas e reforçaram o polímero. Este método é vantajoso porque permite uma incorporação mais homogênea das CNF's na matriz polimérica, otimizando a interface entre as fases e melhorando a transferência de cargas (GENG; HAQUE; OKSMAN, 2016; NOZAKI; LONA, 2021; KEDZIOR et al., 2020).

## 7.3.5 MEV dos nanocompósitos e microcompósitos

As superfícies de fratura dos corpos de prova dos ensaios de tração são apresentadas na FIGURA 68, com aumentos de 1000 x. As micrografias foram selecionadas de acordo com os melhores resultados de limite de resistência à tração dos nanocompósitos com CNF-T3 e CNF-T4, por se tratarem dos reforços de maior interesse para o presente estudo.



FIGURA 68 - MICROGRAFIAS DAS SUPERFÍCIES DE FRATURA DOS CORPOS DE PROVA DE: (A) PVAc, (B) PVAc/2%T3, (C) PVAc/2%T4, (D) PVAc/2%E - AUMENTO DE 1000 X

FONTE: O autor (2024)

O aspecto superficial observado na FIGURA 68 mostra que os materiais sofreram uma fratura frágil e que todas as amostras apresentaram pequenos poros. A fratura de polímeros envolve a quebra de ligações inter e intramolecular. Como os ensaios de tração foram feitos abaixo de 28 °C, era esperado que os materiais produzidos e o PVAc se comportassem de modo frágil, com pequeno alongamento na ruptura. Em temperatura abaixo da temperatura de transição vítrea (Tg), o polímero não possui energia suficiente para permitir o deslocamento de uma cadeia em relação à outra para a mudança de sua conformação e a fratura ocorre por nenhuma ou quase nenhuma deformação plástica (MEYERS; CHAWLA, 2009). Assim, características da fratura frágil, sem deformação plástica podem ser observadas nas micrografías da FIGURA 68. Como foi visto nos resultados de alongamento na ruptura, todas as amostras mostraram um valor baixo de alongamento, condizente com o alongamento de materiais frágeis.

Micrografias dos nanocompósitos de PVAc reforçados com CNF-T3, selecionadas conforme as particularidades observadas, com maiores aumentos, de 10 kx a 200 kx são apresentados na FIGURA 69.



FIGURA 69 - MICROGRAFIAS DE MEV: (A) PVAc/1%T3 - 100 KX, (B) PVAc/1%T3 - 200 KX, (C) PVAc/2%T3 - 100 KX (D) PVAc/4%T3 - 100 KX, (E) PVAc/1%T3 - 50 KX, (F) PVAc/3%T3 - 10 KX

FONTE: O autor (2024)

As micrografias das superfícies de fratura dos nanocompósitos de PVAc reforçados com nanocelulose T3, após ensaios de tração, revelaram variações nas características morfológicas que indicaram diferentes níveis de interação entre a matriz polimérica e a nanocelulose. As FIGURAS 69(a) e 69(b) mostraram indícios de boa interação entre a matriz e a nanocelulose, sendo que a FIGURA 69(b) é uma ampliação da FIGURA 69(a); esta região apresentou uma cavidade (poro) contendo no seu interior o que parece ser uma fibra de 81,66 nm. Na FIGURA 69(c), observou-se uma superfície rugosa e com camadas em diferentes profundidades, mostrando o que parecem ser aglomerações de CNF's, de diâmetros iguais a 26 µm e 32 µm. Na FIGURA 69(d), a superfície de fratura apresentou uma textura fina e CNF de diâmetro em torno de 57,28 nm. Em contraste, a FIGURA 69(c) revelou uma superfície porosa, com orifícios de diferentes tamanhos. Por fim, a FIGURA 69(f) exibiu uma estrutura densa e compacta, sem separação visível entre as fases, sugerindo a presença de aglomerados de nanocelulose, o que indicou uma dispersão não uniforme, com formação de *clusters* que reduziram a eficiência do reforço devido à concentração de tensão nessas regiões.

A FIGURA 70 apresenta as micrografias de MEV das superfícies de fratura dos nanocompósitos de PVAc reforçados com CNF-T4.

FIGURA 70 - MICROGRAFIAS DE MEV: (A) PVAc/2%T4 - 100 KX (B) PVAc/2%T4 - 100 KX, (C)



FONTE: O autor (2024)

As micrografías das superfícies de fratura dos nanocompósitos de PVAc reforçados com diferentes teores de nanocelulose T4 mostraram características variadas que sugeriram diferenças na interação entre a matriz e o reforço. Na FIGURA 70(a), a presença de uma estrutura de 0,45 µm indicou a presença de nanocelulose, mas com possível aglomeração em algumas regiões, pois este valor é bem maior que das CNF's isoladas como é o caso da FIGURA 70(d). A FIGURA 70(b) exibiu uma cavidade com partículas de tamanhos de até 94,96 nm e 110,97 nm, o que sugeriu uma distribuição mais dispersa da nanocelulose, contribuindo para uma superfície de fratura mais complexa. Na FIGURA 70(c), a presença de uma partícula de 191,06 nm reforçou a hipótese de que algumas fibras de nanocelulose não estavam completamente dispersas, formando *clusters* que podem ter afetado a transferência de tensão. Na FIGURA 70(d), partículas menores,

com tamanhos de 69,23 nm e 73,53 nm, indicaram uma distribuição razoavelmente homogênea de nanocelulose, embora algumas regiões ainda mostrem concentração de fibras. A FIGURA 70(e) apresentou partículas maiores, de até 208,05 nm e 325,5 nm, sugerindo um aumento na aglomeração, o que pode ter prejudicado a eficiência do reforço. Por fim, a FIGURA 70(f) mostrou uma partícula de 89,2 nm, indicando que, apesar de algumas fibras estarem bem distribuídas, ainda houve formação de aglomerados em certas áreas. Estas características indicaram que a dispersão da nanocelulose T4 no PVAc variou entre as amostras, influenciando diretamente a morfologia dos nanocompósitos e sua potencial resistência mecânica. É importante destacar que, apesar das aglomerações, as FIGURAS 70(a), 70(b) e 70(c) indicaram boa adesão das nanofibras à matriz de PVAc.

A FIGURA 71 apresenta as micrografías de MEV das superfícies de fratura dos microcompósitos de PVAc reforçados com CMF-E.

FIGURA 71 - MICROGRAFIAS DE MEV: (A) PVAc/1%E - 200 KX, (B) PVAc/2%E - 100 KX, (C) PVAc/3%E - 50 KX, (D) PVAc/3%E - 100 KX, (E) PVAc/4%E - 100 KX, (F) PVAc/5%E - 100 KX



FONTE: O autor (2024)

As micrografias das superfícies de fratura dos nanocompósitos de PVAc reforçados com microcelulose Exilva, após os ensaios de tração, revelaram diferentes

morfologias, indicando variações na interação e dispersão das partículas de reforço. Na FIGURA 71(a), observaram-se partículas pequenas, de aproximadamente 23,64 nm, sugerindo uma dispersão fina, embora com algumas áreas onde a microcelulose pode ter se agregado. A FIGURA 71(b) apresentou partículas de cerca de 100,29 nm, também indicando a formação de aglomerados (clusters) de microcelulose, o que possivelmente levou a uma fratura menos uniforme devido à concentração localizada de tensão. Na FIGURA 71(c), notou-se uma superfície mais rugosa e alongada, com estruturas que apontam para possíveis regiões de fratura, onde a microcelulose Exilva pode não ter se dispersado adequadamente, formando aglomerados que podem ter enfraquecido o compósito. Na FIGURA 71(d), a presença de uma partícula de 99,24 nm indicou pequenas concentrações de microcelulose, o que pode ter impactado negativamente a eficiência do reforço. A FIGURA 71(e) exibiu partículas com 58,35 nm, sugerindo uma distribuição mais homogênea da microcelulose, o que pode ter contribuído para uma superfície de fratura mais uniforme e com potencial para melhor resistência mecânica. Por fim, a FIGURA 71(f) mostrou uma estrutura alongada e rugosa, indicando zonas de fratura com aglomerados de microcelulose, sugerindo que a dispersão foi menos eficaz. Estas observações indicaram que, embora algumas regiões mostrassem uma boa dispersão, ainda houve formação de aglomerados que podem ter comprometido a uniformidade e a resistência dos microcompósitos.

Percebe-se novamente que o tempo de 15 minutos de dispersão do reforço no meio reacional não deve ter sido suficiente e devido ao entrelaçamento da CNF ou CMF, apareceram os aglomerados nos nanocompósitos e microcompósitos.

As micrografias das superfícies de fratura dos nanocompósitos de PVAc reforçados com diferentes tipos e concentrações de nanocelulose revelaram variações nas características morfológicas que refletem os níveis de interação entre a matriz e o reforço, afetando diretamente a transferência de tensão e as propriedades mecânicas dos compósitos.

Concentrações excessivas de nanocelulose levaram à formação de aglomerados, reduzindo a eficiência dessas interações e comprometendo a integridade mecânica. Conclui-se que, para obter propriedades mecânicas e de cristalinidade ótimas, é essencial manter uma concentração moderada e uma dispersão uniforme do reforço, que provavelmente pode ser obtida através do uso de um tempo maior de dispersão do reforço no meio reacional, antes do início da polimerização, além do emprego de um dispersante.

## 8 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi realizada uma análise da produção e caracterização de nanocelulose (CNF) extraída de *Phormium tenax* e de nanocompósitos de poli(acetato de vinila) - (PVAc) reforçados com diferentes tipos e concentrações de CNF, obtidos através da polimerização em emulsão do acetato de vinila na presença do nanomaterial ou de uma celulose microfibrilada comercial (CMF-E).

Os tratamentos P1, P2, P3 e P4 foram desenvolvidos para extrair componentes das fibras lignocelulósicas em diferentes condições (água, água/etanol, NaOH/água ou NaOH/etanol), sob pressão de 2,8 kgf/cm<sup>2</sup>, agitação de 2,5 rpm e temperatura de 140 °C e entender o seu comportamento, de forma a selecionar um tratamento mais sustentável, que removesse componentes da fibra, principalmente a lignina.

Foi percebido que após os tratamentos P1, P2, P3 e P4, o odor agradável proveniente das folhas de *Phormium tenax* permaneceu nas polpas, mostrando que os tratamentos foram brandos. Além disso, a permanência do odor pode contribuir na aplicabilidade do nanomaterial, em comparação com processos de extração de celulose de madeira, que tem o inconveniente de exalar odores bastante desagradáveis.

A análise por meio de espectroscopia FTIR revelou que os tratamentos químicos, especialmente com NaOH e NaOH/etanol, foram eficazes em remover componentes das fibras de *Phormium tenax*, principalmente a lignina, expondo suficientemente a celulose e resultando em nanocelulose em forma de gel, enquanto as amostras P1 e P2 produziram apenas suspensões aquosas.

As micrografias de MEV e MET das amostras CNF-T3 e CNF-T4 revelaram redes densas de nanofibras, sendo que a CNF-T4 apresentou uma dispersão mais uniforme e menor quantidade de partículas aderidas, resultando em uma distribuição mais homogênea das fibras, com diâmetros variando entre 19 e 28 nm. A produção de nanocelulose com pureza e dispersão uniforme é essencial para aprimorar as propriedades dos nanocompósitos.

Os índices de cristalinidade, que atingiram 69,2% para T3 e 66% para T4, são comparáveis a outros estudos. Além disto, quando comparados ao índice de cristalinidade da fibra *in natura* de *Phormium tenax* (cerca de 36,7%), os valores obtidos para T3 e T4, aliados aos espectros de FTIR, indicaram que a celulose extraída destas amostras apresentou maior cristalinidade em relação à fibra lignocelulósica original.

Além disto, a inclusão de CNF-T3 e CNF-T4 nos nanocompósitos gerou um aumento significativo na cristalinidade e na resistência à tração. Os valores de resistência à tração obtidos mostraram aumentos expressivos, com incrementos de até 130% com CNF-T3 e 223% com CNF-T4, embora concentrações mais altas tenham causado aglomerações, prejudicando a eficiência de reforço. Os melhores resultados de resistência à tração da CNF-T4 podem ser atribuídos à maior remoção de lignina pelo tratamento 4, o que contribuiu para melhores propriedades mecânicas desta nanocelulose em comparação com a CNF-T3.

As fibras tratadas com NaOH e NaOH/etanol sob pressão de 2,8 kgf/cm<sup>2</sup>, agitação de 2,5 rpm e temperatura de 140 °C, portanto, mostraram-se viáveis para a produção de amostras de CNF em gel, constituindo, assim, um novo método de produção de CNF, mais simples e ambientalmente mais sustentável do que outros métodos presentes na literatura. Como observado na análise de TGA, o tratamento com NaOH aumentou a estabilidade térmica das polpas tratadas, e portanto, provavelmente das amostras de CNF.

A morfologia das superfícies de fratura das amostras reforçadas com microcelulose Exilva mostrou diferenças significativas nas interações entre matriz e reforço em relação às interações das amostras reforçadas com amostras de CNF-T3 ou CNF-T4. Micrografías de MEV de amostras de CMF-E revelaram que, enquanto algumas áreas apresentaram partículas bem dispersas, outras demonstraram formação de aglomerados, principalmente em concentrações mais altas. Estes aglomerados resultaram em fraturas menos uniformes devido à concentração de tensão.

O método de polimerização de PVAc em emulsão na presença de CNF mostrou-se vantajoso, por permitir a obtenção dos nanocompósitos em apenas uma etapa e por proporcionar uma melhor incorporação das CNF's na matriz, em comparação com a dispersão simples da CNF após a polimerização. O nanocompósito produzido pela incorporação *in situ* da CNF-T4 a 2% apresentou resistência à tração 120% maior do que aquele produzido pela mistura da CNF-T4 com o PVAc por dispersão simples (PVAc/T4d a 2%). No entanto, a dispersão insuficiente das amostras de CNF, limitada pelo tempo de 15 minutos, resultou em aglomerações que comprometeram a homogeneidade e resistência dos compósitos.

Confirmou-se a hipótese de que a nanocelulose obtida a partir de *Phormium tenax* tem um excelente potencial para reforçar matrizes pouco resistentes como o PVAc. A preparação de nanocompósitos *in situ* através da polimerização em emulsão na presença de nanocelulose é vantajosa e permitiu a obtenção do polímero reforçado na forma de emulsão, evitando a necessidade da preparação do nanocompósito em etapa posterior, facilitando a sua aplicação final.

Em suma, por meio do presente estudo verificou-se que o método empregado na extração de nanocelulose de *Phormium tenax* foi satisfatório. A técnica utilizada para a produção dos nanocompósitos, além de simples e barata também se mostrou eficaz, sendo 2% a melhor concentração de reforço da nanocelulose obtida a partir do tratamento 4. Tendo-se em vista a transparência dos filmes produzidos, uma possível aplicação dos filmes produzidos pode ser considerada para embalagens. A produção de emulsões de adesivos à base de PVAc mais resistentes do que os existentes no mercado podem ser obtidos pela incorporação *in situ* de CNF de *Phormium tenax* durante a polimerização de acetato de vinila.

## 9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Testar tempos maiores de dispersão das CNF no meio reacional antes do início da polimerização, visando uma distribuição mais homogênea do reforço na matriz polimérica, o que pode minimizar a formação de aglomerados e aumentar a eficiência de reforço;

- Investigar a eficiência de concentrações de NaOH menores que 15% em etanol/água, sob pressão de 2,8 kgf/cm<sup>2</sup>, agitação de 2,5 rpm e temperatura de 140 °C, na remoção de lignina, para a obtenção de condições de tratamento ainda mais amigáveis ambientalmente para a preparação de CNF. Testar qual o mínimo necessário de NaOH para remover a lignina até 6,1%;

- Analisar por cromatografia o extrato removido após os tratamentos de P1, P2, P3 e P4 para identificar os componentes removidos em cada condição;

- Fazer TGA das amostras de CNF-3 e CNF-4 para verificar diferenças na estabilidade térmica resultantes dos tratamentos em água ou em etanol;

 Fazer DSC das amostras de CNF-3 e CNF-4 para verificar a variação da localização de picos endotérmicos e exotérmicos referentes a processos de desidratação, rompimento de ligações glicosídicas ou carbonização;

- Determinar a razão de aspecto das amostras de CNF-3 e CNF-4;

- Avaliar o comportamento das nanofibras de *Phormium tenax* como reforço em diferentes polímeros além do PVAc, verificando a adaptação da técnica de polimerização *in situ*;

- Utilizar menores concentrações de reforço de nanocelulose de *Phormium tenax* nos nanocompósitos (0,2% a 0,8%) para avaliar o aumento de resistência mecânica dos nanocompósitos com o menor teor possível de CNF;

- Testar diferentes concentrações de emulsificante na polimerização em emulsão;

- Avaliar as propriedades de resistência ao rasgo e de transparência dos nanocompósitos;

- Realizar estudos de envelhecimento acelerado e avaliar o comportamento mecânico dos nanocompósitos após exposição a condições ambientais adversas (temperatura, umidade e radiação UV), observando a estabilidade estrutural e desempenho mecânico ao longo do tempo.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ABBASI, A.; BARKHORDARI, A.; HEKMATIMOGHADDAM, S.; JEBALI, A. Reduction in environmental noise by a novel nanocomposite, containing cellulose, polyvinyl acetate, and aluminum oxide nanoparticles. **International Journal of Environmental Science Technology**, v. 15, n. 7, p. 1423–1428, 2018.

ACCIOLY, J. C. Cinzas em gramíneas coletadas em Fortaleza, Ceará, Brasil. Ciência Agronômica, Fortaleza (Ceará), v. 4, n. 1-2, p. 35-41, 1974.

AGBOOLA, O.; FAYOMI, O. S. I.; AYODEJI, A.; AYENI, A. O.; ALAGBE, E. E.; SANNI, S. E.; OKORO, E. E.; MOROPENG, L.; SADIKU, R.; KUPOLATI, K. W.; ONI, B. A. A review on polymer nanocomposites and their effective applications in membranes and adsorbents for water treatment and gas separation. **Membranes**, v. 11, n. 2, p. 1-33, 2021.

AJOUGUIM, S.; ABDELOUAHDI, K.; WAQIF, M.; STEFANIDOU, M.; SAADI, L. Modifications of Alfa fibers by alkali and hydrothermal treatment. **Cellulose**, v. 25, n. 9, p. 1005–1023, 2018.

AMERI, B.; HANINI, S.; BOUMAHDI, M. Influence of drying methods on the thermodynamic parameters, effective moisture diffusion and drying rate of wastewater sewage sludge. **Renewable Energy**, v. 147, p. 1107-1119, 2020.

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

ASRAFUZZAMAN; AMIN, K. F.; HOQUE, M. E. Introduction to fiber-reinforced polymers. In: PRUNCU, C. I.; GÜRGEN, S.; HOQUE, M. E. (org.). Fiber-Reinforced Polymers. New York: Nova Science Publishers, p. 470, 2021.

ASTM. **ASTM D3039/D3039M-17**: Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2017.

ATIFI, S.; HAMAD, W. Y. Emulsion-polymerized flexible semi-conducting CNCs– PANI–DBSA nanocomposite films. **RSC Advances**, v. 70, 2016.

AUCKLAND COUNCIL. **Phormium-cookianum**. Disponível em: <https://www.aucklandbotanicgardens.co.nz/plants-for-auckland/plants/phormium-cookianum/>. Acesso em: 01/02/2022.

BABU, B. Gurukarthik; PRINCEWINSTON, D.; SARAVANAKUMAR, S. S.; KHAN, Anish; BHASKAR, P. V. Aravind; INDRAN, S.; DIVYA, D. Investigation on the Physicochemical and Mechanical Properties of Novel Alkali-treated Phaseolus vulgaris Fibers. **Journal of Natural Fibers**, 2020.

BARAKAT, M. A. Y.; EL-WAKIL, A. A. A. Preparation of polyvinyl acetate composite as a new backing material for the manufacture of ultrasonic transducers. **Journal of** 

## Materials Research, v. 38, n. 1, p. 15-24, 2023.

BARBOSA, F. F.; MELO, E. C.; SANTOS, R. H. S.; ROCHA, R. P.; MARTINAZZO, A. P.; RADÜNZ, L. L.; GRACIA, L. M. N. Evaluation of mathematical models for prediction of thinlayer drying of brazilian lemon-scented verbena leaves (Lippia alba (mill) n.e. brown). **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.9, n.1, p.73-82, 2007.

BELTRAMI, L. V. R.; CAMILO, F. F.; CARDOSO, M. B.; DE CAMPOS, A. Síntese e aplicação de compósitos de poliéster reforçado com fibras naturais: uma revisão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 24, n. 4, p. 510-516, 2014.

BELTRAN, J. E. R. Análise do uso de fibras lignocelulósicas obtidas de talos de cascas de bananas na produção de placas termo isolantes. 2014. 76 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2014.

BENINI, K. C. C. C. Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas: HIPS/fibra da casca do coco verde e bagaço de cana de açúcar. 2011. 125 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

BERHANU, H.; KIFLIE, Z.; NEIVA, D.; GOMINHO, J.; FELEKE, S.; YIMAN, A.; PEREIRA, H. Optimization of ethanol-alkali delignification of false banana (Ensete ventricosum) fibers for pulp production using response surface methodology. **Industrial Crops and Products**, v. 126, p. 426-433, 2018.

BORGES NETO, C. **Desenvolvimento de compósitos de resina epóxi e fibras de Taquara-Lixa (Merostachys Skvortzovii Sendulsky) para aplicações estruturais**. 2014. 217 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

BORGES NETO, C.; FLORES-SAHAGUN, T. H. S.; SATYANARAYANA, K. G.; ANDRADE, A. S.; MAZZARO, I. Characterization of Taquara-lixa (Merostachys skvortzovii Sendulsky) fibers with and without alkali treatment for their possible use in polymer composites. **Journal of Physics and Chemistry Research**, v. 6, n. 2, 2024.

BOUJEMAOUI, A. Surface Modification of Nanocellulose towards Composite Applications. 2016. 78 f. Thesis (Doctoral) – Department of Fibre and Polymer Technology, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, 2016.

BRUYN, H. The emulsion polymerization of vinyl acetate. 1999. 155 f. Thesis (Doctoral) – Faculty of Science, School of Chemistry, University of Sydney, 1999.

CALDEIRA, M. da S. **Produção de nanocompósito utilizando diferentes fontes de celulose como reforço**. 2013. 66 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia – Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2013.

CALLISTER JR., W.D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. 5<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

CANEVAROLO JR., S. V. Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e

engenheiros. São Paulo: Artliber Editora, 2002.

CARVALHO, A. J. F.; TROVATTI, E.; CASALE, C. A. Polystyrene/cellulose nanofibril composites: Fiber dispersion driven by nanoemulsion flocculation in the presence of a fiber or nanofiber suspension. **Journal of Molecular Liquids**, v. 272, p. 387-394, 2018.

CASSONI, F. R.; CARRARA, T. F.; PANIZ, O.; OSORIO, A. G. Caracterização química da fibra de *Phormium tenax*. *In*: XXIX CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA (CIC), 2020, Pelotas. **Anais** [...]. Pelotas: UFPEL, 2020.

CAZOTTI, J. C. Síntese e caracterização de látex híbridos de poli(acetato de vinila)/montmorilonita – PVAc/MMT para aplicação como adesivos. 2011. 174 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2011.

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

CHANDRA, R. P.; BURA, R.; MABEE, W.; BERLIN, A.; PAN, X.; SADDLER, J. N. Substrate pretreatment: the key to effective enzymatic hydrolysis of lignocellulosics? **Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology**, v. 108, p. 67-93, 2007.

CHEN, Y.; STEVENS, M. A.; ZHU, Y.; HOLMES, J.; XU, H. Understanding of alkaline pretreatment parameters for corn stover enzymatic saccharification. **Biotechnology for Biofuels**, v. 6, n. 8, 2013.

CHERN, C. S. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. **Progress in Polymer Science**, v. 31, p. 443-486, 2006.

CHOPRA, L.; MANIKANIKA. Extraction of cellulosic fibers from the natural resources: A short review. **Materials Today: Proceedings**, 2021.

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

CITTANI, I. M.; BARUQUE-RAMOS, J. Brazilian Buriti fiber. In: FANGUEIRO, R.; RANA, S. (eds). **Natural fibres**: advances in science and technology towards industrial applications - from science to market. New York: Springer, 2016. 456 p.

COLLAZO-BIGLIARDI, S.; ORTEGA-TORO, R.; BOIX, A. C. Isolation and characterisation of microcrystalline cellulose and cellulose nanocrystals from coffee husk and comparative study with rice husk. **Carbohydrate Polymers**, v. 191, p. 205-215, 2018.

COUTINHO, L. V. **Obtenção e caracterização de nanocristais de celulose a partir da coroa do abacaxi**. 2018. 75 f. Trabalho de Graduação (Engenharia de Materiais) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Guaratinguetá, 2018.

CRANSTON, E. D.; GRAY, D. G. Morphological and optical characterization of polyelectrolyte multilayers incorporating nanocrystalline cellulose. **Biomacromolecules**,

v. 7, n. 9, p. 2522-2530, 2006.

CRUTHERS, N. M.; CARR, D. J.; LAING, R. M.; NIVEN, B. E. Structural Differences among Fibers from Six Cultivars of Harakeke (Phormium tenax, New Zealand flax). **Textile Research Journal**, v. 76, n. 8, p. 601-606, 2006.

CUNHA, C. M. Extração e caracterização da nanocelulose de fibras mistas de juta (Corchorus capsularis L.) e malva (Urena lobata L.). 2023. 60 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2023.

CZAIKOSKI, A. Estudo do comportamento reológico de nanofibras de celulose obtidas por diferentes métodos. 2017. 143 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2017.

DANIELS, W. E. **Poly(vinyl acetate)**. In: BEVER, MB. (Ed.). Encyclopedia of materials science and engineering. Oxford: Pergamon, v. 5, p. 3807-3809, 1986.

DASTJERDI, Z.; CRANSTON, E. D.; BERRY, R.; FRASCHINI, C.; DUBÉ, M. A. Polymer Nanocomposites for Emulsion-Based Coatings and Adhesives. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 13, 2019.

DASTJERDI, Z.; CRANSTON, E. D.; DUBÉ, M. A. Pressure Sensitive Adhesive Property Modification Using Cellulose Nanocrystals. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 81, p. 36-42, 2018.

DASTJERDI, Z.; CRANSTON, E. D.; DUBÉ, M. A. Synthesis of poly(n-butyl acrylate/methyl methacrylate)/cnc latex nanocomposites via in situ emulsion polymerization. Macromolecular Reaction Engineering, v. 11, 2017.

DE ROSA, I. M.; IANNONI, A.; KENNY, J. M.; PUGLIA, D.; SANTULLI, C.; SARASINI, F.; TERENZI, A. Poly(lactic acid)/Phormium tenax Composites: Morphology and Thermo-Mechanical Behavior. **Polymer Composites**, p. 1362-1368, 2011.

DE ROSA, I. M.; KENNY, J. M.; PUGLIA, D.; SANTULLI, C.; SARASINI, F. Tensile behavior of New Zealand flax (Phormium tenax) fibers. Journal of Reinforced Plastics and Composites, v. 29, n. 23, p. 3450-3454, 2010.

DE ROSA, I. M.; SANTULLI, C.; SARASINI, F. Mechanical and thermal characterization of epoxy composites reinforced with random and quasi-unidirectional untreated Phormium tenax leaf fibers. **Materials and Design**, v. 31, n. 5, p. 2397-2405, 2010.

DESA, W. N. M.; MOHAMMAD, M.; FUDHOLI, A. Review of drying technology of fig. **Trends in Food Science & Technology**, v. 88, p. 93-103, 2019.

DI GIORGIO, L.; SALGADO, P. R.; DUFRESNE, A.; MAURI, A. N. Nanocelluloses from phormium (Phormium tenax) fibers. **Cellulose**, p. 1-16, 2020.

DUCHEMIN, B.; STAIGER, M. P. Treatment of Harakeke Fiber for Biocomposites. Journal of Applied Polymer Science, v. 112, n. 5, p. 2710-2715, 2009.

EBISSA, D. T.; TESFAYE, T.; WORKU, D.; WOOD, D. Characterization and optimization of alkali-treated Yushania alpina bamboo fiber properties: case study of Ethiopia species. **SN Applied Sciences**, v. 4, p. 79, 2022.

EXILVA. What is Exilva microfibrillated cellulose (MFC)? Disponível em: <a href="http://www.exilva.com">http://www.exilva.com</a>. Acesso em: 23 out. 2024.

FECHTER, C.; FISCHER, S.; REIMANN, F.; BREIDL, H.; HEINZE, T. Influence of pulp characteristics on the properties of alkali cellulose. **Cellulose**, v. 27, p. 7227-7241, 2020.

FEITOSA, B. A. **Síntese interfacial de nanocompósito de matriz celulósica e polímeros condutores**. 2019. 71 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2019.

FENG, Y.-H.; CHENG, T.-Y.; YANG, W.-G.; MA, P.-T.; HE, H.-Z.; YIN, X.-C.; YU, X.-X. Characteristics and environmentally friendly extraction of cellulose nanofibrils from sugarcane bagasse. **Industrial Crops and Products**, v. 111, p. 285-291, 2018.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. Berlin; New York: Walter de Gruyter, 1989.

FIORE, V.; VALENZA, A.; DI BELLA, G. Artichoke (Cynara cardunculus L.) fibres as potential reinforcement of composite structures. **Composites Science and Technology**, v. 71, p. 1138–1144, 2011.

FOGAÇA, M. B.; FLORES-SAHAGUN, T. H. S.; FRANCO, T. S. Estudo da cinética de secagem de folhas de Phormium tenax para uso em compósitos poliméricos. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v. 13, n. 1, p. 105-114, 2021a.

FOGAÇA, M. B.; FLORES-SAHAGUN, T. H. S.; FRANCO, T. S. Study of the natural drying kinetic of Phormium tenax leaves for use in polymeric composites. *In*: 16<sup>th</sup> BRAZILIAN POLYMER CONFERENCE (16 CBPOL). **Proceedings** [...]. Ouro Preto: Associação Brasileira de Polímeros, 2021b.

FOGAÇA, M. B.; TEIXEIRA, H. S.; FURTADO, F.; FRANCO, T. S.; FLORES-SAHAGUN, T. H. Compósitos e nanocompósitos de polipropileno ou poli (acetato de vinila) reforçados por fibras lignocelulósicas: uma revisão sistemática. **Revista Brasileira de Gestão Ambiental**, v. 17, n. 1, p. 1-16, 2023.

FONSECA, A. S.; MORI, F. A.; TONOLI, G. H. D.; SAVASTANO JUNIOR, H.; FERRARI, D. L.; MIRANDA, T. P. A. Properties of an Amazonian vegetable fiber as a potential reinforcing material. **Industrial Crops and Products**, v. 47, p. 43-50, 2013.

FORTUNATI, E.; LUZI, F.; PUGLIA, D.; DOMINICI, F.; SANTULLI, C.; KENNY, J. M.; TORRE, L. Investigation of thermo-mechanical, chemical and degradative properties of PLA-limonene films reinforced with cellulose nanocrystals extracted from Phormium tenax leaves. **European Polymer Journal**, v. 56, n. 1, p. 77-91, 2014.

FORTUNATI, E.; PUGLIA, D.; MONTI, M.; PEPONI, L.; SANTULLI, C.; KENNY, J. M.; TORRE, L. Extraction of Cellulose Nanocrystals from Phormium tenax Fibres. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 21, n. 2, p. 319-328, 2013.

FORTUNATI, E.; PUGLIA, D.; SANTULLI, C.; SARASINI, F.; KENNY, J. M. Biodegradation of Phormium tenax/Poly(lactic acid) composites. Journal of Applied **Polymer Science**, v. 125, n. 2, p. 1759-1769, 2012.

FRANCO, T. S.; POTULSKI, D. C.; VIANA, L. C.; FORVILLE, E.; DE ANDRADE, A. S.; DE MUNIZ, G. I. B. Nanocellulose obtained from residues of peach palm extraction (*Bactris gasipaes*). Carbohydrate Polymers, v. 218, p. 8-19, 2019.

FRIEDRICH, K.; ZAIKOV, G. E.; HAGHI, A. K. Materials Chemistry: A Multidisciplinary Approach to Innovative Methods. Boca Raton: Apple Academic Press, CRC Press, Taylor & Francis Group, 1<sup>a</sup> ed., 2020.

FUJISAWA, S.; KAMIYA, N.; IZUMI, A.; MIZUTA, M.; NAKAGAWA, H.; YAMASAKI, Y.; SAITO, T.; ISOGAI, A. Pickering Emulsions Stabilized by Nanocelluloses for Polymeric Microparticles and Their Stability. **Biomacromolecules**, v. 20, n. 5, p. 1795-1802, 2019.

FURTADO, F. Estudo do compósito de polipropileno, polipropileno maleatado, alumínio e fibras de Phormium tenax. 2020. 218 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2020a.

FURTADO, F.; FLORES-SAHAGUN, T. H. S.; FRANCO, T. S. Analysis of Polymeric Composites of Phormium Tenax. **Biointerface Research in Applied Chemistry**, v. 13, n. 2, p. 1-16, 2023.

FURTADO, F.; FLORES-SAHAGUN, T. H. S.; JEDYN, F. G. Desenvolvimento de um compósito polimérico reforçado com fibra vegetal Phormium tenax para inovação incremental em produtos. *In*: IX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO. **Anais** [...] Ponta Grossa: Universidade Tecnológia Federal do Paraná, 2019a.

FURTADO, F.; FLORES-SAHAGUN, T. H.; FRANCO, T. S.; CORRÊA, H. L. Caracterização da Phormium tenax para uso como reforço em compósito de polipropileno. *In*: AZEVEDO, E. M. (org.). A Química nas Áreas Natural, Tecnológica e Sustentável. Ponta Grossa: Atena, 2020b, p. 56-66.

FURTADO, F.; FRANCO, T. S.; FLORES-SAHAGUN, T. S.; CORRÊA, H. L. Caracterização química da Phormium tenax para uso em reforço de compósitos poliméricos. *In*: 15° CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS (15 CBPOL). **Proceedings** [...]. Bento Gonçalves: Associação Brasileira de Polímeros, 2019b.

GADHAVE, R. V. I.; DHAWALE, P. V. State of Research and Trends in the Development of Polyvinyl Acetate-Based Wood Adhesive. **Open Journal of Polymer Chemistry**, v. 12, p. 13-42, 2022.

GEHLEN, L. R. Efeito da utilização de fibras lignocelulósicas (açaí e curauá) em compósitos com matriz de resina poliéster insaturado. 2014. 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.
GEHLEN, L.; FLORES-SAHAGUN, T. H. S.; PEZZIN, A. P. T.; SATYANARAYANA, K. G. Influence of chemical treatments on the properties of açaí and curauá fibers. **Journal of Physics and Chemistry Research**, v. 6, n. 2, 2024.

GENG, S.; HAQUE, M. M. U.; OKSMAN, K. Crosslinked poly(vinyl acetate) (PVAc) reinforced with cellulose nanocrystals (CNC): Structure and mechanical properties. **Composites Science and Technology**, v. 126, p. 35-42, 2016.

GESTRANIUS, M., KONTTURI, K.S., MIKKELSON, A., VIRTANEN, T., SCHIRP, C., CRANSTON, E. D., KONTTURI, E.; TAMMELIN, T. Creaming layers of nanocellulose stabilized water-based polystyrene: high-solids emulsions for 3D printing. **Frontiers in Chemical Engineering**, v. 28, p.1-12, 2021.

GOLMOHAMMADI, H.; MORALES-NARVÁEZ, E.; NAGHDI, T.; MERKOÇI, A. Nanocellulose in sensing and biosensing. **Chemistry of Materials**, v. 29, p. 5426-5446, 2017.

GONG, G.; PYO, J.; MATHEW, A. P.; OKSMAN, K. Tensile behavior, morphology and viscoelastic analysis of cellulose nanofiber-reinforced (CNF) polyvinyl acetate (PVAc). **Composites: Part A**, v. 42, n. 10, p. 1275-1282, 2011.

GOSSLER, F. S. **Avaliação do uso do amido como emulsificante na polimerização em emulsão de poli(acetato de vinila) em adesivos**. 2020. 67 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020.

GUEDES, B.; FILKAUSKAS, M. E. O plástico. São Paulo: Érica, 1986.

GUIMARÃES, J. L.; FROLLINI, E.; SILVA, C. G. da; WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K. G. Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil. **Industrial Crops and Products**, v. 30, n. 3, p. 407-415, nov. 2009.

HAMAD, M. S.; ALOBAIDI, Y. M.; JAFFAL, W. N. Preparation and characterization of nanocellulose-PVA membranes from peanut shells using electrospinning. **Iraqi Journal of Applied Physics**, v. 20, n. 2A, p. 265-270, 2024.

HAMMAMI, I.; BENHAMOU, K.; HAMMAMI, H.; TEIXEIRA, Soreto; AROUS, M.; KADDAMI, H.; GRAÇA, P. F.; COSTA, L. C. Electrical, morphology and structural properties of biodegradable nanocomposite polyvinyl-acetate/cellulose nanocrystals. **Materials Chemistry and Physics**, v. 240, p. 122182, 2020.

HAMOU, K. BEN; KADDAMI, H.; DUFRESNE, A.; BOUFI, S.; MAGNIN, A.; ERCHIQUI, F. Impact of TEMPO-oxidization strength on the properties of cellulose nanofibril reinforced polyvinyl acetate nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 181, p. 1061-1070, 2018.

HARINI, K.; RAMYA, K.; SUKUMAR, M. Extraction of nano cellulose fibers from the banana peel and bract for production of acetyl and lauroyl cellulose. **Carbohydrate Polymers**, 2018.

HARITO, C.; BAVYKIN, D. V.; YULIARTO, B.; DIPOJONO, H. K.; WALSH, F. C. Polymer nanocomposites having a high filler content: synthesis, structures, properties, and

applications. Nanoscale, v. 11, p. 4653-4682, 2019.

HASSAN, M. M.; WAGNER, M. H.; ZAMAN, H. U.; KHAN, M. A. Physico-mechanical performance of hybrid betel nut (Areca catechu) short fiber/seaweed polypropylene composite. **Journal of Natural Fibers**, v. 7, n. 3, p. 165–177, 2010.

HORUZ, E.; BOZKURT, H.; KARATAŞ, H.; MASKAN, M. Simultaneous application of microwave energy and hot air to whole drying process of apple slices: drying kinetics, modeling, temperature profile and energy aspect. **Heat And Mass Transfer**, v. 54, n. 2, p. 425-436, 2017.

HSISSOU, R.; SEGHIRI, R.; BENZEKRI, Z.; HILALI, M.; RAFIK, M.; ELHARFI, A. Polymer composite materials: A comprehensive review. **Composite Structures**, v. 262, p. 1-15, 2021.

HUANG, D. Y. M.; TIGHE, R. C.; MCDONALD-WHARRY, J. S. Thermographic assessment of fibre reinforced 3D printing filament. *In:* TWENTY-SECOND INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS (ICCM22). **Proceedings** [...]. Melbourne, Australia: 2019.

ISLAM, M. S.; KAO, N.; BHATTACHARYA, S. N.; GUPTA, R.; BHATTACHARJEE, P. K. Effect of low pressure alkaline delignification process on the production of nanocrystalline cellulose from rice husk. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 80, p. 820-834, 2017.

JAHAN, Z.; NAIAZI, M. B. K.; GREGERSEN, Ø. W. Mechanical, thermal and swelling properties of cellulose nanocrystals/PVA nanocomposites membranes. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 2017.

JAYARAMAN, K.; HALLIWELL, R. Harakeke (phormium tenax) fibre-waste plastics blend composites processed by screwless extrusion. **Composites: Part B**, v. 40, n. 7, p. 645-649, 2009.

JOLLY, M.; JAYARAMAN, K. Manufacturing Flax Fibre-Reinforced Polypropylene Composites by Hot-Pressing. **International Journal of Modern Physics B**, v. 20, p. 1-6, 2006.

KABOORANI, A.; RIEDL, B. Improving performance of polyvinyl acetate (PVA) as a binder for wood by combination with melamine based adhesives. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 31, p. 605-611, 2011.

KABOORANI, A.; RIEDL, B. Mechanical performance of polyvinyl acetate (PVA)based biocomposites, in Biocomposites: Design and Mechanical Performance. Oxford: Elsevier Ltda, p. 347-364, 2015.

KABOORANI, A.; RIEDL, B. Surface modification of cellulose nanocrystals (CNC) by a cationic surfactant. **Industrial Crops and Products**, v. 65, p. 45-55, 2015.

KALIA, S.; KAITH, B. S.; KAUR, I. Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites - A review. **Polymer Engineering and Science**, 2009.

KARGARZADEH, H.; JOHAR, N.; AHMAD, I. Starch biocomposite film reinforced by multiscale rice husk fiber. **Composites Science and Technology**, v. 151, p. 147-155, 2017.

KARGER-KOCSIS, J.; BÁRÁNY, T. Polypropylene handbook: morfology, blends and composites. Cham, Switzerland: Springer, 2019.

KE, Y.-C.; CHAO, Y.-C.; CHANG, C.-W.; SHIH, Y.-F. Preparation and characterization of carrot nanocellulose and ethylene/vinyl acetate copolymer-based green composites. **International Journal of Engineering and Technology Innovation**, 2023.

KEDZIOR, S. A.; GABRIEL, V. A.; DUBÉ, M. A.; CRANSTON, E. D. Nanocellulose in emulsions and heterogeneous water-based polymer systems: a review. **Advanced Materials**, v. 2020, p. 2002404, 2020.

KHALILI, H.; SALIM, M. H.; TLEMCANI, S.J.; MAKHLOUF, R.; HASSANI, F. S. A.; ABLOUH, H.; KASSAB, Z.; EL ACHABY, M. Bio-nanocomposite films based on cellulose nanocrystals filled polyvinyl alcohol/alginate polymer blend. Journal of Fibers and Polymer Composites, v. 1, n. 2, p. 77-96, 2022.

KING, M. J.; VINCENT, J. F. V. Static and dynamic fracture properties of the leaf of New Zealand flax *Phormium tenax* (Phormiaceae: Monocotyledones). **Proceedings of the Royal Society of London. Series B: Biological Sciences**, v. 263, p. 521-527, 1996.

KING, M. Phormium tenax (Agavaceae) leaf anatomy effects on fibre extraction by the Maori haro method. **New Zealand Journal of Botany**, v. 41, p. 571-578, 2003.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H.-P.; BUCHEN, A. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358-3393, 2005.

KLEMM, D.; PETZOLD-WELCKE, K.; KRAMER, F.; RICHTER, T.; RADDATZ, V.; FRIED, W.; NIETZSCHE, S.; BELLMANN, T.; FISCHER, D. Biotech nanocellulose: A review on progress in product design and today's state of technical and medical applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 254, n. July 2020, p. 1-16, 2021.

KLEMM, D.; PHILIPP, B.; HEINZE, T.; HEINZE, U.; WAGENKNECHT, W. **Comprehensive Cellulose Chemistry**. Volume 1: Fundamentals and Analytical Methods. Weinheim: Wiley-VCH, 1998.

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

KLOCK, U.; MUNIZ, G. I. B. Extrativos de madeira: taninos, gomas, açúcares, amido e pigmentos. **Revista Floresta**, v. 28, n. 1/2, p. 75-80, 1998.

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

KONTTURI, E.; LAAKSONEN, P.; LINDER, M. B.; NONAPPA; GRÖSCHEL, A. H.;

ROJAS, O. J.; IKKALA, O. Advanced materials through assembly of nanocelluloses. Advanced Materials, v. 30, p. 1-39, 2018.

KOSASIH, E. A.; ZIKRI, A.; DZAKY, M. I. Effects of drying temperature, airflow, and cut segment on drying rate and activation energy of elephant cassava. **Case Studies in Thermal Engineering**, v. 19, p. 1-9, 2020.

KOUKOUCH, A.; IDLIMAM, A.; ASBIK, M.; SARH, B.; IZRAR, B.; BOSTYN, S.; BAH, A.; ANSARI, O.; ZEGAOUI, O.; AMINE, A. Experimental determination of the effective moisture diffusivity and activation energy during convective solar drying of olive pomace waste. **Renewable Energy**, v. 101, p. 565-574, 2017.

KUANA, V. A.; RODRIGUES, V. B.; TAKAHASHI, M. C.; CAMPOS, A. de; SENA NETO, A. R.; MATTOSO, L. H. C.; MARCONCINI, J. M. Extração de nanofibras a partir do mesocarpo do dendê para incorporação em polímeros biodegradáveis. *In*: 13° CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS (CBPOL), Natal, RN. **Anais** [...]. São Paulo: Associação Brasileira de Polímeros, 2015.

LE GUEN, M. J.; NEWMAN, R. H.; FERNYHOUGH, A.; HILL, S. J.; STAIGER, M. P. Correlations between the physiochemical characteristics of plant fibres and their mechanical properties. *In*: FANGUEIRO, R.; RANA, S. (org.). Natural Fibres: Advances in Science and Technology Towards Industrial Applications. Rilem, v. 12, p. 35-47, 2016.

LE, T. M.; PICKERING, K. L. The potential of harakeke fibre as reinforcement in polymer matrix composites including modelling of long harakeke fibre composite strength. **Composites: Part A**, v. 76, p. 44-53, 2015.

LEAL, M. R. **Preparação e caracterização de nanofibras de celulose obtidas a partir de fibra de paina e avaliação em compósitos de poli(acetato de vinila) – PVAc.** 2018. 74 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018.

LEAL, M. R.; FLORES-SAHAGUN, T. H. S.; FRANCO, T. S.; MUNIZ, G. I. B. Ceiba speciosa St. Hill fruit fiber as a potential source for nanocellulose production and reinforcement of polyvinyl acetate composites. **Polymer Composites**, 2020.

LEE, H. V.; HAMID, S. B. A.; ZAIN, S. K. Conversion of lignocellulosic biomass to nanocellulose: structure and chemical process. **The Scientific World Journal**, p. 1-20, 2014.

LENHANI, G. C.; HACKBART, H. C. S.; SANTOS, D. F.; PINTO, V. Z. Extração e caracterização de celulose de palhada de soja. *In*: IV CONGRESSO SUL BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS + VII ENCONTRO PARANAENSE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS. **Anais** [...]. Guarapuava: Unicentro/UFFS, 2018.

LIMA, L. S. de; NASCIMENTO, P. A.; FERRETO, H. F. R.; PARRA, D. F.; LUGÃO, A. B. Estudo comparativo de dois métodos de análise de cristalinidade, raios-X e DSC, usando o polietileno de baixa densidade (PEBD) injetado, irradiados por radiação gama. *In*: 14º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS. **Anais** [...]. Águas de Lindóia: 2017.

LIMOUSIN, E.; BALLARD, N.; ASUA, J. M. Synthesis of cellulose nanocrystal armored latex particles for mechanically strong nanocomposite films. **Polymer Chemistry**, v. 10, p. 1823, 2019.

LOVELL, P. A.; SCHORK, F. J. Fundamentals of emulsion polymerization. **Biomacromolecules**, v. 21, p. 4396-4441, 2020.

LOW, D. Y. S.; SUPRAMANIAM, J.; SOOTTITANTAWAT, A.; CHARINPANITKUL, T.; TANTHAPANICHAKOON, W.; TAN, K. W.; TANG, S. Y. Recent developments in nanocellulose-reinforced rubber matrix composites: A review. **Polymers**, v. 13, n. 4, p. 1-35, 2021.

MA, J., WANG, T., YU, S., ZHANG, Y.; LYU, B. Preparation and application of dialdehyde nanocellulose reinforced jatropha oil based polymer emulsions as leather fatliquors. **Celullose**, v. 28, p. 331-346, 2021.

MACHADO, F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Uma revisão sobre os processos de polimerização em suspensão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 2, 2007.

MANDAL, A.; CHAKRABARTY, D. Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 3, p. 1291-1299, 2011.

MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia**. São Paulo: Editora Blucher, 1991.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. Introdução a polímeros. 2. ed. São Paulo: Blücher, 1999.

MARK, H. F. Encyclopedia of Polymers Science and Technology. 3. ed. New York: Wiley-Interscience, v. 8 e v. 11, 2003.

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.

MARTÍNEZ-MARTÍNEZ, V.; GOMEZ-GIL, J.; STOMBAUGH, T. S.; MONTROSS, M. D.; AGUIAR, J. M. Moisture Content Prediction in the Switchgrass (Panicum virgatum) Drying Process Using Artificial Neural Networks. **Drying Technology**, v. 33, n. 14, p. 1708-1719, 2015.

MARTÍN-GÓMEZ, J.; VARO, M. Á.; MÉRIDA, J.; SERRATOSA, M. P. The influence of berry perforation on grape drying kinetics and total phenolic compounds. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 99, n. 9, p. 4260-4266, 2019.

MAURÍCIO, J. C. Obtenção e caracterização de nanoceluloses a partir da fibra de tucum (Astrocaryum Chambira Burret). 2023. 92 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2023.

MEDEIROS, J.; BARBOSA, C. M.; LINS, F. C. C.; SILVA, L. G.; SOUZA, D. S. Obtenção da celulose a partir da casca da bananeira e sua utilização como adsorvente de metais pesados. *In*: III CONGRESSO NACIONAL DE PESQUISA E ENSINO EM

CIÊNCIAS (CONAPESC), Campina Grande. Anais [...]. Campina Grande: Realize Editora, 2018.

MEDINA, J. C.; AGUIRRE JÚNIOR, J. M.; CORREIA, F. A. Estudo Agrícola-Tecnológico de Diversas Variedades de Phormium tenax Forster. **Bragantia Boletim Técnico da Divisão de Experimentação e Pesquisas Instituto Agronômico**, Campinas (São Paulo), v. 7, n. 11-12, p. 231-241, nov./dez. 1947.

MELO JÚNIOR, J. C. F. **Anatomia de madeiras históricas**: um olhar biológico sobre o patrimônio cultural. 1.ª ed. atualizada. Joinville: Editora Univille, 2017.

MENEZES, M. L.; STRÖHER, A. P.; PEREIRA, N. C. & BARROS, S. T. D. Análise da cinética e ajustes de modelos matemáticos aos dados de secagem do bagaço do maracujáamarelo. **Engevista**, v. 15, n. 2, p. 176-186, 2013.

MESQUITA, A. **Estudo da polimerização do acetato de vinila utilizando a radiação ionizante**. 2002. 90 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear), Universidade de São Paulo, 2002.

MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. **Mechanical Behavior of Materials**. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2009.

MICHELIN, M.; GOMES, D. G.; ROMANI, A.; POLIZELI, M. L. T. M.; TEIXEIRA, J. A. Nanocellulose production: Exploring the enzymatic route and residues of pulp and paper industry. **Molecules**, v. 25, n. 15, p. 1-36, 2020.

MISHRA, M.; YAGCI, Y. (Eds.). **Handbook of vinyl polymers**: radical polymerization, process, and technology. 2 ed. Boca Raton: CRC Press, 2009.

MOHANTA, N.; ACHARYA, S. K. Fiber surface treatment: Its effect on structural, thermal, and mechanical properties of Luffa cylindrica fiber and its composite. **Journal of Composite Materials**, p. 1-15, 2015.

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

MORAN, J. I.; ALVAREZ, V. A.; CYRAS, V. P.; VÁZQUEZ, A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**, v. 15, n. 1, p. 149-159, 2008.

MORÁN, J. I.; ALVAREZ, V. A.; CYRAS, V. P.; VÁZQUEZ, A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**, v. 15, n. 1, p. 149-159, 2007.

NASCIMENTO, E. S. **Filmes nanocompósitos à base de celulose bacteriana e nanocristais de celulose**. 2018. 94 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.

NASCIMENTO, W. B. L. **Síntese de nanolátex para aplicação como controlador de filtrado em cimentação de poços petrolíferos**. 2021. 93 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2021.

NEVES, E. J. M.; MARTINS, E. G.; SANTOS, A. F. **Potencialidade de Ceiba pentandra (L.) Gaertn. para plantios na Amazônia brasileira**. Colombo: Embrapa Florestas, 2003.

NEWMAN, R. H.; TAUWHARE, S. E. K.; SCHEELE, S.; KANAWA, R. T. Leaf-fiber lignins of Phormium varieties compared by solid-state 13C NMR spectroscopy. **Holzforschung**, v. 59, n. 2, p. 147-152, 2005.

NOURBAKHSH, A.; ASHORI, A.; KOUHPAYEHZADEH, M. Giant milkweed (Calotropis persica) fibers - a potential reinforcement agent for thermoplastics composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 28, n. 17, p. 2143–2149, 2009.

NOZAKI, A. P. M.; LONA, L. M. F. Comparison between cellulose nanocrystal and microfibrillated cellulose as reinforcement of poly(vinyl acetate) composites obtained by either in situ emulsion polymerization or a simple mixing technique. **Cellulose**, v. 28, p. 2273-2286, 2021.

NUNES, T. F. G. **Produção, caracterização e aplicação de nanofibras de celulose**. 2014. 105 f. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia Química), Universidade de Coimbra, Coimbra, 2014.

NURAZZI, N. M.; ASYRAF, M. R. M.; KHALINA, A.; ABDULLAH, N.; AISYAH, H. A.; RAFIQAH, S. A.; SABARUDDIN, F. A.; KAMARUDIN, S. H.; NORRRAHIM, M. N. F.; ILYAS, R. A.; SAPUAN, S. M. A review on natural fiber reinforced polymer composite for bullet proof and ballistic applications. **Polymers**, v. 13, n. 4, p. 1-42, 2021.

ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. 4 ed. Hoboken: John Wiley & Sons, p. 812, 2004.

OLIVEIRA, F. B.; TEIXEIRA, E. M.; TEODORO, K. B. R.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Obtenção de nanofibras de celulose a partir de fibras de sisal para atuar como reforço em matrizes biodegradáveis. *In*: 10° CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS (CBPOL). Anais [...]. Foz do Iguaçu: Associação Brasileira de Polímeros, 2009.

ONWUDE, D. I.; HASHIM, N.; JANIUS, R.; ABDAN, K.; CHEN, G.; OLADEJO, A. O. Non-thermal hybrid drying of fruits and vegetables: A review of current technologies. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 43, p. 223-238, 2017.

ORRABALIS, C.; RODRÍGUEZ, D.; PAMPILLO, L. G.; LONDOÑO-CALDERÓN, C.; TRINIDAD, M.; MARTÍNEZ-GARCÍA, R. Characterization of nanocellulose obtained from Cereus forbesii (a South American cactus). **Materials Research**, v. 22, n. 6, e20190243, 2019.

OUZAS, A.; NIINIVAARA, E.; CRANSTON, E. D.; DUBÉ, M. A. In Situ Semibatch Emulsion Polymerization of 2-Ethyl Hexyl Acrylate/n-Butyl Acrylate/Methyl Methacrylate/Cellulose Nanocrystal Nanocomposites for Adhesive Applications. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 12, n. 3, p. 1700068, 2018.

OUZAS, A.; NIINIVAARA, E.; CRANSTON, E. D.; DUBÉ, M. A. Synthesis of poly(isobutyl acrylate/n-butyl acrylate/methyl methacrylate)/CNC nanocomposites for

adhesive applications via in situ semi-batch emulsion. **Polymer Composites**, v. 40, n. 4, p. 1365-1377, 2019.

PALANISAMY, S.; MAYANDI, K.; PALANIAPPAN, M.; ALAVUDEEN, A.; RAJINI, N.; CAMARGO, F. V.; SANTULLI, C. Mechanical properties of phormium tenax reinforced natural rubber composites. **Fibers**, v. 9, n. 2, p. 1-12, 2021.

PARAMBIL, A. M.; ABRAHAM, J.; MURALEEDHARAN, P. K.; GOPAKUMAR, D.; THOMAS, S. **Fiber-reinforced composites**. In: MAZUMDER, M. J.; SHEARDOWN, H.; AL-AHMED, A. (eds). Functional Polymers. Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series. Cham: Springer, 2019.

PAULILO, M. T. S.; VIANA, A. M.; RANDI, Á. M. **Fisiologia Vegetal**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.

PEREIRA, A. L. S.; CORDEIRO, E. M. S.; NASCIMENTO, D. M.; MORAIS, J. P. S.; SOUSA, M. S. M.; ROSA, M. F. Extração e caracterização de nanocelulose de fibras do pseudocaule da bananeira. *In*: V CONGRESSO NORTE-NORDESTE DE PESQUISA E INOVAÇÃO (CONNEPI). **Anais** [...]. Maceió: 2010.

PERESIN, M. S.; HABIBI, Y.; ZOPPE, J. O.; PAWLAK, J. J.; ROJAS, O. J. Nanofiber composites of polyvinyl alcohol and cellulose nanocrystals: manufacture and characterization. **Biomacromolecules**, v. 11, n. 3, p. 674-681, 2010.

PHANTHONG, P.; REUBROYCHAROEN, P.; HAO, X.; XU, G.; ABUDULA, A.; GUAN, G. Nanocellulose: extraction and application. **Carbon Resources Conversion**, 2018.

PICKERING, K. L.; STOOF, D. B. Sustainable composite fused deposition modelling filament using post-consumer recycled polypropylene. **Journal of Composites Science**, v. 1, n. 17, p. 1-15, 2017.

PIMENTEL, J. R. M. **Caracterização e análise das propriedades da fibra de macambira (Bromelia laciniosa)**. 2012. 54 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

PINTO, J. M. B.; SILVA, D. S.; FUJIYAMA, R. T. **Ciência e Engenharia de Materiais**: princípios e fundamentos em pesquisa. Vol. 1. Editora Científica Digital, 2022.

PUGLIA, D.; MONTI, M.; SANTULLI, C.; SARASINI, F.; DE ROSA, I. M.; KENNY, J. M. Effect of alkali and silane treatments on mechanical and thermal behavior of Phormium tenax fibers. **Fibers and Polymers**, v. 14, n. 3, p. 423-427, 2013a.

PUGLIA, D.; SANTULLI, C.; SARASINI, F.; KENNY, J. M.; VALENTE, T. Thermal and mechanical characterisation of Phormium tenax-reinforced polypropylene composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, p. 1-12, 2013b.

QASIM, U.; OSMAN, A. I.; AL-MUHTASEB, A. H.; FARRELL, C.; AL-ABRI, M.; ALI, M.; VO, D. V. N.; JAMIL, F.; ROONEY, D. W. Renewable cellulosic nanocomposites for food packaging to avoid fossil fuel plastic pollution: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 19, p. 613-641, 2021.

RAJINIPRIYA, M.; NAGALAKSHMAIAH, M.; ROBERT, M.; ELKOUN, S. Importance of agricultural and industrial waste in the field of nanocellulose and recent industrial developments of wood based nanocellulose: A review. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 3, p. 2807-2828, 2018.

RAMAMOORTHY, S. K.; SKRIFVARS, M.; PERSSON, A. A review of natural fibers used in biocomposites: plant, animal and regenerated cellulose fibers. **Polymer Reviews**, v. 55, n. 1, p. 107–162, 2015.

RAMÍREZ, M. G. L.; MUNIZ, G. I. B.; SATYANARAYANA, K. G.; TANOBE, V.; IWAKIRI, S. Preparation and characterization of biodegradable composites based on brazilian cassava starch, corn starch and green coconut fibers. **Matéria**, Rio de Janeiro (RJ), v. 15, n. 2, p. 330-337, 2010.

RAY, D.; SAIN, S. In situ processing of cellulose nanocomposites. **Composites: Part A**, v. 83, p. 19-37, 2016.

REDDY, N.; YANG, Y. Biofibers from agricultural byproducts for industrial applications. **Trends in Biotechnology**, v. 23, n. 1, p. 22-27, 2005.

RESHMY, R.; THOMAS, D.; PHILIP, E.; PAUL, S. A.; MADHAVAN, A.; SINDHU, R.; SIROHI, R.; VARJANI, S.; PUGAZHENDHI, A.; PANDEY, A.; BINOD, P. Bioplastic production from renewable lignocellulosic feedstocks: a review. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 20, n. 1, p. 167-187, 2021.

RIGG-AGUILAR, P.; MOYA, R.; OPERTO-VELÁSQUEZ, G. S.; VEGA-BAUDRIT, J.; STARBIRD, R.; PUENTE-URBINA, A.; MÉNDEZ, D.; POTOSME, L. D.; ESQUIVEL, M. Micro- and Nanofibrillated Cellulose (MNFC) from Pineapple (Ananas comosus) Stems and Their Application on Polyvinyl Acetate (PVAc) and Urea-Formaldehyde (UF) Wood Adhesives. **Journal of Nanomaterials**, Hindawi, v. 2020, p. 1-12, 2020.

ROBLES, E.; FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, J.; BARBOSA, A. M.; GORDOBIL, O.; CARREÑO, N. L. V.; LABIDI, J. Production of cellulose nanoparticles from blue agave waste treated with environmentally friendly processes. **Carbohydrate Polymers**, v. 183, p. 294-302, 2018.

RODRIGUES, A. C.; AMANO, E.; ALMEIDA, S. L. Anatomia Vegetal. Florianópolis: Biologia/EaD/UFSC, 2015.

RODRIGUES, T. L. Produção de nanofibras de celulose a partir dos resíduos de casca de acácia-negra (Acacia mearnsii de Wild.). 2024. 125 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2024.

RODRIGUEZ, N. L. G.; THIELEMANS, W.; DUFRESNE, A. Sisal cellulose whiskers reinforced polyvinyl acetate nanocomposites. **Cellulose**, v. 13, n. 3, p. 261-270, 2006.

RONG, M. Z.; ZHANG, M. Q.; LIU, Y.; YANG, G. C.; ZENG, H. M. The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites. **Composites Science and Technology**, v. 61, p. 1437-1447, 2001.

ROSA, S. M. L.; REHMAN, N.; MIRANDA, M. I. G.; NACHTIGALL, S. M. B.; BICA,

C. I. D. Chlorine-free extraction of cellulose from rice husk and whisker isolation. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 1131-1138, 2012.

RUSLI, R.; SHANMUGANATHAN, K.; ROWAN, S. J.; WEDER, C.; EICHHORN, S. J. Stress-transfer in anisotropic and environmentally adaptive cellulose whisker nanocomposites. **Biomacromolecules**, v. 11, n. 3, p. 762-768, 2010.

SAFIAN, M. T.; SEKERI, S. H.; YAQOOK, A. A.; SERRÀ, A.; JAMUDIN, M. D.; IBRAHIM, M. N. M. Utilization of lignocellulosic biomass: A practical journey towards the development of emulsifying agent. **Talanta**, v. 239, p. 1-19, 2022.

SAHOO, A.; KUMAR, S.; MOHANTY, K. A comprehensive characterization of nonedible lignocellulosic biomass to elucidate their biofuel production potential. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1-17, 2020.

SALMORIA, G. V.; AHRENS, C. H.; VILLAMIZAR, F. A. Y.; NETTO, A. C. S. Influência do desempenho térmico de moldes fabricados com compósito epóxi/alumínio nas propriedades de PP moldado por injeção. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 3, p. 262-269, 2008.

SAMMARTINO, L. E. K.; ARANGUREN, M. I.; REBOREDO, M. M. Chemical and mechanical characterization of two south-American plant fibers for polymer reinforcement: Caranday Palm and Phormium. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, p. 2236-2245, 2010.

SAMPAIO, I. S. **Desenvolvimento de um nãotecido à base de fibra kapok e poliacetato de vinila**. 2023. 75 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Têxtil), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2023.

SANLORENZI, A. C. **Obtenção de nanocelulose de capim dos pampas e aplicação como reforço em compósitos baseados em poli(acetato de vinila)**. 2018. 86 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018.

SANTOS, Elias de Barros; MATOS, Leticia Cuesta. Uso de bambu como fonte renovável para obtenção de nanomateriais: síntese de nanopartículas de prata e extração de nanofibras de celulose. In: Open Science Research VII, vol. 7. Editora Científica Digital, 2022.

SANTULLI, C. Natural and synthetic fibers in polymer-based composites. *In*: PRUNCU, C. I.; GÜRGEN, S.; HOQUE, M. E. (org.). **Fiber-Reinforced Polymers**. New York: Nova Science Publishers, 2021. p. 470.

SANTULLI, C.; SARASINI, F.; FORTUNATI, E.; PUGLIA, D.; KENNY, J. **Okra fibres as potential reinforcement in biocomposites**. In: Biomass and Bioenergy: Processing and Properties. Springer International Publishing Switzerland, 2014. p. 175–190.

SARZI, A. C.; FELISBERTI, M. I. Efeito da adição de agentes de nucleação na cristalização do poli[(R)-3-hidroxibutirato], PHB. *In*: **10º Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol)**. Foz do Iguaçu: ABPol, 2009.

SATYANARAYANA, K. G.; FLORES-SAHAGUN, T. H. S.; BOWMAN, P. Lignocellulosic materials of Brazil – their characterization and applications in polymer composites and art works. In: KALIA, Susheel (Ed.). Lignocellulosic composite materials. Springer Series on Polymer and Composite Materials. Cham: Springer, 2017. p. 233-268.

SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. **Characterization of natural fibers**. In: FAKIROV, S.; BHATTACHARYYA, D. (ed.). Engineering biopolymers: homopolymers, blends and composites. v. 1. Auckland, New Zealand, Munich: Hanser Publishers, 2007. p. 3-47.

SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN JR, A. E.; CONRAD, C. M. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, n. 10, p. 786-794, 1959.

SEO, E. S. M.; MOREIRA, T. M.; SILVA, T. F.; ROCHA, T. F. O.; BARBOSA, I. T. F.; ATHIE, A. A. R. Obtenção e caracterização de fibras vegetais para a preparação de biocompósito. *In*: 23° CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS. **Anais** [...]. Foz do Iguaçu: 2018.

SHARMA, R. K.; KUMAR, R.; SINGH, A. P. Extraction of cellulose micro-whiskers from rice husk: A greener approach. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 18, n. 5, p. 3702-3708, 2018.

SHEN, X.; SUN, R. Recent advances in lignocellulose prior-fractionation for biomaterials, biochemicals, and bioenergy. **Carbohydrate Polymers**, v. 261, n. December 2020, p. 1-15, 2021.

SILVA, C. C. B.; TERASHIMA, F. J. H.; BARBIERI, N.; LIMA, K. F. Sound absorption coefficient assessment of sisal, coconut husk and sugar cane fibers for low frequencies based on three different methods. **Applied Acoustics**, v. 156, p. 92-100, 2019.

SILVA, I. D. L. **Desenvolvimento de filmes ativos antimicrobianos e antioxidantes de PVA aditivado com extratos vegetais de plantas do sertão**. 2021. 123 f. Tese (Doutorado em Ciências de Materiais) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2021.

SILVA, J. M. **Preparação e caracterização de nanofibras de celulose de jacitara (Desmoncus polyacanthos Mart.) para obtenção de compósitos poliméricos**. 2018. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018.

SILVA, M. F. **Obtenção, caracterização e estudo da degradação térmica e fotoquímica de blendas de poli(acetato de vinila) com lignina de bagaço de cana de açúcar**. 2009. 123 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.

SIMPLÍCIO, E. S. **Isolamento de nanofibras de celulose de bagaço de cana-de-açúcar e engaços de dendê obtidas por hidrólise enzimática**. 2017. 142 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Químicas e Biológicas) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2017.

SINGANUSONG, R.; TOCHAMPA, W.; KONGBANGKERD, T.; SODCHIT, C. Extraction and properties of cellulose from banana peels. **Suranaree Journal of Science and Technology**, v. 21, n. 3, p. 201-213, 2013.

SINGH, R.; SHUKLA, A.; TIWARI, S.; SRIVASTAVA, M. A review on delignification of lignocellulosic biomass for enhancement of ethanol production potential. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 713-728, 2014.

SJÖSTRÖM, E. **Wood Chemistry**: Fundamentals and Applications. 2. ed. San Diego: Academic Press, 1993.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Fundamentals of analytical chemistry. 8. ed. Belmont: Thomson Brooks/Cole, 2006.

SMRITI, S. A.; HAQUE, A. N. M. A.; KHADEM, A. H.; SIDDIQ, F.; RAHMAN, A. N. M. M.; HIMU, H. A.; FARZANA, N.; ISLAM, M. A.; NAEBE, M. Recent developments of the nanocellulose extraction from water hyacinth: a review. **Cellulose**, v. 30, p. 8617-8641, 2023.

SPAGNOL, C. **Obtenção, modificação e utilização de nanocristais de celulose**. 2013. 162 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Química, Maringá, 2013.

SRIVASTAVA, K. R.; DIXIT, S.; PAL, D. B.; MISHRA, P. K.; SRIVASTAVA, P. K.; SRIVASTAVA, N.; HASHEM, A.; ALQARAWI, A. A.; ABD\_ALLAH, E. F. Effect of nanocellulose on mechanical and barrier properties of PVA–banana pseudostem fiber composite films. Environmental Technology & Innovation, 2020.

SYDENSTRICKER, T. H. D.; MOCHNAZ, S.; AMICO, S. C. Pull-out and other evaluations in sisal reinforced polyester biocomposites. **Polymer Testing**, v. 22, p. 375-380, 2003.

TAN, K. W.; HEO, S. K.; FOO, M. L.; CHEW, I. M. L.; YOO, C. K. An insight into nanocellulose as soft condensed matter: Challenge and future prospective toward environmental sustainability. **Science of the Total Environment**, v. 650, p. 1309-1326, 2019.

TANOBE, V. O. A.; MUNARO, M.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; AMICO, S. C. A comprehensive chemically treated Brazilian sponge gourds (*Luffa cylindrica*). **Polymer Testing**, v. 24, p. 474–482, 2005.

TANPICHAI, S.; THONGDEELERD, C.; CHANTARAMANEE, T.; BOONMAHITTHISUD, A. Property enhancement of epoxidized natural rubber nanocomposites with water hyacinth-extracted cellulose nanofibers. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 234, p. 123741, 2023.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T 207 om-93**: Water solubility of wood and pulp. Atlanta: TAPPI Standard Method, 1994.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T13-os-54**: Testing of pulpwood for moisture content. Atlanta: TAPPI Standard Method, 1954.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T204 cm-07**: Solvent extractives of wood and pulp. Atlanta: TAPPI Standard Method, 2007.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T222 om-21**: Acid-insoluble lignin in wood and pulp. Atlanta: TAPPI Standard Method, 2009.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T264 cm-97**: Preparation of wood for chemical analysis. Atlanta: TAPPI Standard Method, 1997.

THANDAVAMOORTHY, R.; DEVARAJAN, Y.; THANAPPAN, S. Analysis of the characterization of NaOH-treated natural cellulose fibre extracted from banyan aerial roots. **Scientific Reports**, v. 13, p. 12579, 2023.

THAPLIYAL, D.; VERMA, S.; SEN, P.; KUMAR, R.; THAKUR, A.; TIWARI, A. K.; SINGH, D.; VERROS, G. D.; ARYA, R. K. Natural fibers composites: origin, importance, consumption pattern, and challenges. **Journal of Composites Science**, v. 7, n. 506, 2023.

TIGABE, S.; ATALIE, D.; GIDEON, R. K. Physical properties characterization of polyvinyl acetate composite reinforced with jute fibers filled with rice husk and sawdust. **Journal of Natural Fibers**, v. 18, n. 13, p. 1952-1966, 2021.

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

TOMCZAK, F.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; SATYANARAYANA, K. G. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil: Part III - morphology and properties of Brazilian curaua fibers. **Composites Part A**, v. 38, p. 2227–2236, 2007.

TRÊS, M. **Obtenção de nanofibras de celulose provenientes da casca de abacaxi (Ananas comosus) e sua aplicação em filmes biodegradáveis**. 2022. 64 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2022.

TUZZIN, G. **Obtenção de nanofibras de celulose a partir de resíduos da indústria fumageira**. 2015. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos), Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2015.

VARNAVA, C. K.; PATRICKIOS, C. S. Polymer networks one hundred years after the macromolecular hypothesis: A tutorial review. **Polymer**, v. 215, n. September 2020, p. 1-21, 2021.

VIMERCATI, W. C.; ARAÚJO, C.; MACEDO, L. L.; MARADINI FILHO, A. M.; SARAIVA, S. H.; TEIXEIRA, L. J. Q. Influence of drying temperature on drying kinetics, energy consumption, bioactive compounds and cooking quality of pasta enriched with spinach. **Journal of Food Process Engineering**, v. 43, n. 12, p. 1-12, 2020.

WLOCH, D. Polyvinyl alcohol (PVA) adhesives reinforced by microfibrillated cellulose (MFC) – adhesive properties and reinforcement mechanisms. Degree Project (Materials Science, master's level), Luleå University of Technology, Luleå, 2019.

YAMAK, H. B. **Emulsion polymerization**: effects of polymerization variables on the properties of vinyl acetate based emulsion polymers. *In*: Polymer Science: IntechOpen, p. 38, 2013.

ZIDI, S.; MIRAOUI, I. Enhancing Opuntia ficus-indica fibers properties through alkaline treatment: mechanical, thermal, and chemical characterization. **Chemistry Africa**, v. 7, p. 799-811, 2024.

ZINGE, C.; KANDASUBRAMANIAN, B. Nanocellulose based biodegradable polymers. **European Polymer Journal**, v. 133, p. 1-20, 2020.

ZUCHINALI, F. F. **Otimização do processo produtivo de emulsão acrílica estirenada para a produção de tintas base água**. 2017. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

ZWAWI, M. A review on natural fiber bio-composites, surface modifications and applications. **Molecules**, v. 26, n. 2, p. 1-28, 2021.













## APÊNDICE 2 – MAPEAMENTO QUÍMICO POR EDS DAS POLPAS BRUTAS DE PHORMIUM TENAX



**T1** 



**T2** 





197

## APÊNDICE 3 – TRATAMENTO DOS DADOS DE DRX DOS NANOCOMPÓSITOS E MICROCOMPÓSITOS













## **APÊNDICE 4 – TRABALHOS PUBLICADOS**

FOGAÇA, M. B.; FLORES-SAHAGUN, T. H. S.; FRANCO, T. S.; MUNIZ, G. I. B. **Processo de obtenção de nanocelulose de fibras de** *Phormium tenax* e seu uso em **múltiplas aplicações e na preparação de nanocompósitos obtidos** *in situ* via **polimerização em emulsão de acetato de vinila**. Pedido de patente n.º BR1020240196708. Depósito: 24/09/2024. Instituição de depósito: Instituto Nacional da Propriedade Industrial – INPI.

FOGAÇA, M. B.; FRANCO, T. S.; FLORES-SAHAGUN, T. H. Estudo da cinética de secagem de folhas de *Phormium tenax* para uso em compósitos poliméricos. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v. 13, n. 1, p. 105-114, 2021.

FOGAÇA, M. B.; FRANCO, T. S.; FLORES-SAHAGUN, T. H. Study of natural drying kinetic of Phormium tenax leaves for use in polymeric composites. In: 16<sup>th</sup> BRAZILIAN POLYMER CONFERENCE (16 CBPOL). **Proceedings** [...]. Ouro Preto: Associação Brasileira de Polímeros, 2021.

FOGAÇA, M. B.; TEIXEIRA, H. S.; FURTADO, F.; FRANCO, T. S.; FLORES-SAHAGUN, T. H. Compósitos e nanocompósitos de polipropileno ou poli (acetato de vinila) reforçados por fibras lignocelulósicas: uma revisão sistemática. **Revista Brasileira de Gestão Ambiental**, v. 17, n. 1, p. 1-16, 2023.

FOGAÇA, M. B.; FURTADO, F.; TEIXEIRA, H. S.; DUARTE, W. N.; FRANCO, T. S.; FLORES-SAHAGUN, Thais Helena Sydenstricker. Produção de nanocompósitos através da polimerização em semissuspensão, suspensão e emulsão. *In*: 12° CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE FABRICAÇÃO (COBEF). Anais [...]. Brasília: Associação Brasileira de Ciências Mecânicas, 2023.

FOGAÇA, M. B.; FRANCO, T. S.; FLORES-SAHAGUN, T. H.; TURCHIELLO, R. F.; GÓMEZ, S. L. Obtenção de celulose nanofibrilada de *Phormium tenax* para reforço de poli(acetato de vinila). *In*: 12° CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE FABRICAÇÃO (COBEF). **Anais** [...]. Brasília: Associação Brasileira de Ciências Mecânicas, 2023.

TEIXEIRA, H. S.; FOGAÇA, M. B.; FURTADO, F.; LEAL, M. R.; CALDONAZO, A.; FRANCO, T. S.; FLORES-SAHAGUN, T. H.; ANDRADE, A. S.; VAZQUEZ-LEPE, M. O.; MUNIZ, G. I. B. Characterization of some Brazilian Lignocellulosic Materials for Nanocellulose Production. **Biointerface Research in Applied Chemistry**, v. 13, n. 5, p. 1-11, 2024.

FOGAÇA, M. B.; TEIXEIRA, H. S.; FURTADO, F.; DUARTE, W. N.; FRANCO, T. S.; FLORES-SAHAGUN, T. H. **Revista Contemporânea**, v. 4, n. 5, p. 1-20, 2024.