

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS

CÂMPUS DE BOTUCATU

**OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS DE CURAUÁ E APLICAÇÃO COMO  
REFORÇO EM COMPÓSITOS BASEADOS EM PVA**

**SIVONEY FERREIRA DE SOUZA**

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências Agronômicas da UNESP – Câmpus de Botucatu, para obtenção do título de Mestre em Agronomia (Energia na Agricultura)

BOTUCATU – SP

Dezembro - 2010

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS

CÂMPUS DE BOTUCATU

**OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS DE CURAUÁ E APLICAÇÃO COMO  
REFORÇO EM COMPÓSITOS BASEADOS EM PVA**

**SIVONEY FERREIRA DE SOUZA**

Orientador: Prof. Dr. Alcides Lopes Leão

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências Agronômicas da UNESP – Câmpus de Botucatu, para obtenção do título de Mestre em Agronomia (Energia na Agricultura)

BOTUCATU – SP

Dezembro - 2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA SEÇÃO TÉCNICA DE AQUISIÇÃO E TRATAMENTO DA INFORMAÇÃO - SERVIÇO TÉCNICO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - UNESP - FCA - LAGEADO - BOTUCATU (SP)

S731o Souza, Sivoney Ferreira de, 1982-  
Obtenção de nanofibras de curauá e aplicação como reforço em compósitos baseados em PVA / Sivoney Ferreira de Souza. - Botucatu : [s.n.], 2010

iii, 80 f. : il., gráfs., tabs., fots. color.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agronômicas, Botucatu, 2010  
Orientador: Alcides Lopes Leão  
Inclui bibliografia.

1. Curauá. 2. celulose. 3. nanofibras 4. nanocompósitos 5. álcool polivinílico. I. Leão, Alcides Lopes. II. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (Campus de Botucatu). Faculdade de Ciências Agronômicas. III. Título.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"**  
**FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS**  
**CAMPUS DE BOTUCATU**

**CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

TÍTULO: "OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS DE CURAUÁ E APLICAÇÕES COMO  
REFORÇO EM COMPÓSITOS BASEADOS EM PVA"

ALUNA: SIVONEY FERREIRA DE SOUZA

ORIENTADOR: PROF. DR. ALCIDES LOPES LEÃO

Aprovado pela Comissão Examinadora



---

PROF. DR. ALCIDES LOPES LEÃO



---

PROFA. DRA. ELISABETE FROLLINI



---

PROF. DR. PEDRO DE MAGALHÃES PADILHA

Data da Realização: 03 de setembro de 2010.

*À minha mãe querida, Monica Del Carmen Pinto Cerda*

*Ao meu pai, Luiz Roberto Ferreira de Souza (in memorium)*

*Pelo amor, dedicação, incentivo e Confiança*

*Dedico*

*Aos meus irmãos queridos*

*Luiz Roberto Ferreira de Souza Junior e*

*Pablo Lauwerence Ferreira de Souza*

*Pela alegria e carinho*

*Ofereço*

### Agradecimentos

*Primeiramente a Deus por me proporcionar essa oportunidade e pela vida.*

*A minha família por todo o apoio para que meus sonhos fossem realizados.*

*Ao meu professor e Orientador Dr. Alcides Lopes Leão, pelos ensinamentos, apoio, exemplo de profissionalismo e carinho.*

*À FAPESP pela concessão da bolsa de estudo e apoio nos resultados dessa pesquisa.*

*Ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia, área de concentração Energia na Agricultura da FCA- UNESP – Botucatu, pela oportunidade de realização deste mestrado.*

*Ao professor Dr. Mohini Sain que me recebeu na University of Toronto, onde tive a oportunidade de realizar grande parte da minha pesquisa e promover um grande desenvolvimento acadêmico e pessoal.*

*Enfim, agradeço aos colegas de laboratório que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho, em especial ao meu companheiro de área Bibin Mathew Cherian.*

*Obrigada!*

## SUMÁRIO

<b>1 RESUMO .....</b>	<b>2</b>
<b>2 SUMMARY .....</b>	<b>4</b>
<b>3 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>6</b>
<b>4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>10</b>
<b>4.1 Fibras Naturais .....</b>	<b>10</b>
<b>4.2. Compósitos.....</b>	<b>14</b>
<b>4.3 Resinas .....</b>	<b>17</b>
<b>4.4 Compósitos com fibras naturais.....</b>	<b>20</b>
<b>4.5 Nanocompósitos .....</b>	<b>21</b>
<b>4.6 Nanocelulose.....</b>	<b>23</b>
<b>4.6.1. Tipos de Nanoceluloses .....</b>	<b>26</b>
<b>4.7. Isolamento de nanocelulose .....</b>	<b>36</b>
<b>4.8 Compósitos à Base de Nanocelulose .....</b>	<b>39</b>
<b>4.9 Nanocompósito a Partir da Fibra de Curauá.....</b>	<b>42</b>
<b>4.10 Álcool Polivinílico (PVA) .....</b>	<b>44</b>
<b>5 OBJETIVOS.....</b>	<b>46</b>
<b>6 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>47</b>
<b>6.1 Materiais .....</b>	<b>47</b>
<b>6.2 Pré-Tratamento de Fibras de Curauá.....</b>	<b>49</b>
<b>6.3 Produção de Nanofibras .....</b>	<b>50</b>
<b>6.4 Preparação de Filmes de Nanofibras e dos Nanocompósitos.....</b>	<b>53</b>
<b>6.5 Caracterização .....</b>	<b>54</b>
<b>7 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>56</b>
<b>7.1 Caracterizações das Fibras de Curauá.....</b>	<b>56</b>
<b>7.2 Caracterização de Nanofibras .....</b>	<b>59</b>
<b>7.3 Propriedades Mecânicas dos Nanocompósitos.....</b>	<b>61</b>
<b>8 CONCLUSÕES .....</b>	<b>64</b>
<b>9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>65</b>

## 1 RESUMO

O momento atual de maior preocupação ambiental global, a crescente escassez dos recursos fósseis, bem como as novas regulagens ambientais força a busca por materiais que sejam renováveis e compatíveis com o ambiente. Novos materiais estão sendo desenvolvidos a partir de várias fontes naturais e, entre eles a celulose é o mais abundante dos polímeros naturais e um dos mais utilizados. Logo, o objetivo desta dissertação de mestrado foi obter nanofibras de celulose tendo como fonte a fibra vegetal de curauá. Os processos utilizados foram químicos e mecânicos, baseados nos processos de polpação e branqueamento, a fim de isolar a celulose, seguido de processos mecânicos para atingir a escala nanométrica. As nanofibras de celulose propiciam vantagens como melhoria nas propriedades mecânicas e de barreira, além de manter a transparência de polímeros em geral.

A fim de comprovar a capacidade de reforço em matrizes poliméricas, as nanofibras de celulose obtidas foram incorporadas nas mesmas. No entanto, para evitar a tendência de aglomeração das nanofibras, principalmente quando retiradas do meio aquoso, o álcool polivinílico (pva) foi escolhido como a matriz polimérica a ser testada, devido à sua compatibilidade com nanofibras de celulose, por ambos serem de natureza hidrofílica, o que aumenta a compatibilidade interfacial de fases entre a nanocelulose e a matriz escolhida.

Após a incorporação das nanofibras na matriz polimérica ocorreram significativas melhoras nas propriedades mecânicas da matriz. Ao incorporar 4% de nanofibras da celulose de curauá

obteve-se um ganho de 36% e 67% para a tração e para o módulo de young, respectivamente. Com 5% de nanofibras, o aumento nas propriedades foram ainda mais significativos em torno de 44% para a tração máxima e 448% para o módulo de young.

Palavras-chave: curauá; celulose; nanofibras, nanocompósitos; álcool polivinílico;

## **2 SUMMARY**

### **OBTENTION OF CURAUA NANOFIBERS AND APPLICATION AS REINFORCEMENT IN COMPOSITES BASED IN PVA**

Botucatu, 2010.

Dissertação (Mestrado em Agronomia/Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista.

Author: SIVONEY FERREIRA DE SOUZA

Adviser: Prof. Dr. ALCIDES LOPES LEÃO

Nowadays is a era of greatest environmental concern, with growing scarcity of fossil resources, as well as new environmental regulations obligating the search for materials that are renewable and environmentally friendly. New materials are being developed from various natural sources, and among them, cellulose is the most abundant natural polymers and the one most used.

Therefore, the purpose of this thesis was to obtain cellulose nanofibers fibers from curaua plant. The procedures used were based on chemical and mechanical treatment. Pulping and bleaching, in this sequence were done in order to isolate the cellulose, followed by mechanical processes

to achieve the nanometer scale. The cellulose nanofibers provide advantages such as improvement of mechanical properties and barrier, besides maintaining transparency of polymers in general.

To prove the capacity of reinforcement in polymer matrices, the cellulose nanofibers obtained were incorporated into them. However, to avoid the tendency of nanofibers agglomeration when removed from water, the polyvinyl alcohol (PVA) was chosen as the polymer matrix to be tested, for the reasons that both are hydrophilic in nature and compatible to cellulose nanofibers, which increases the interface between the matrix and the nanocelulose chosen.

After the incorporation of nanofibers in the polymer matrix, a significant improvement were observed in its mechanical properties by incorporating 4% of cellulose nanofiber curauá which provided a gain of 36% and 67% for tension and Young's modulus, respectively. With 5% of nanofibers, the increase in properties was even more significant at around 44% for maximum tension and 448% for Young's modulus.

Keywords: curauá, cellulose, nanofibers, nanocomposites, polyvinyl alcohol.

### 3 INTRODUÇÃO

As fibras naturais principalmente juta, fique, abacá, kenaf, sisal e coco têm uma importância social muito forte em países tropicais, especialmente em relação à geração de postos de trabalho na zona rural e em áreas de baixas taxas de crescimento econômico. Dentre as diversas fibras estudadas, as de sisal mostram-se economicamente muito importantes no Brasil por ser o maior produtor mundial, assim como as fibras de juta para a Índia e Bangladesh; abacá para Filipinas e Equador; cânhamo e linho particularmente importantes na Europa. A fibra de coco, muito importante para países como Índia e Sri Lanka, também merece atenção visto que o fruto que lhe dá origem é bastante consumido nos litorais tropicais e gera grandes problemas de descarte das cascas especialmente no caso do coco água.

A fibra extraída da planta de curauá, que ocorre naturalmente na região amazônica, vem apresentando resultados promissores como reforço de termoplásticos, pois apresenta valores de resistência à tração e de módulo de Young comparáveis aos da fibra de vidro. Além destas, diversas outras fibras lignocelulósicas mostram potencial de uso em compósitos de matriz polimérica, tais como fibras de bananeira, abacaxi, piaçava, bucha, entre outras. Os compósitos representam uma das maiores possibilidades individuais de aplicação das fibras naturais, seja em matrizes termoplásticas, termofixas ou cimentícias (Leão et al. 2006).

Uma das principais vantagens de se produzir compósitos reforçados com fibras

naturais é o seu baixo peso quando comparado às suas propriedades mecânicas, ou seja, graças ao alto módulo específico das fibras naturais e alta resistência a condições ambientais adversas. Essas propriedades mecânicas são realçadas quando são utilizadas nanofibras e seus consequentes nanocompósitos, o que permite um largo espectro de aplicações como componentes estruturais e não estruturais. Os compósitos têm aplicação em diversos setores industriais, como embalagens, construção civil, automotiva, biomédica e outras diversas.

A maioria dos materiais, em geral, no fim de sua vida útil são dispostos em aterros ou lixões, e mesmo incinerados, representando uma forma de poluição por sua combustão incompleta, armazenamento inadequado, o que causa um grave problema ambiental. Os aspectos positivos desses materiais compósitos são: a possibilidade de ser a prova da biodegradação, dependendo do polímero usado, lhe conferem características interessantes como durabilidade, resistência e estabilidade, se decompõem a uma temperatura de degradação maior e ainda podem ser reciclados por inúmeras vezes, o que contribui para atuarem a favor do meio ambiente (LEÃO, 2005).

Novos materiais de fronteira vêm se destacando nas últimas décadas. A união de novos materiais com a preocupação de se usar recursos naturais e renováveis representa um novo *momentum* e o Brasil possui amplas condições de se destacar nesse campo. Os polímeros naturais, entre eles a quitina e as diversas fibras vegetais representam uma excelente fonte de matéria-prima para os nanocompósitos. Segundo vários autores, a nanotecnologia refere-se às interações existentes entre partículas ou estruturas em escala nano. Nanocompósitos são definidos como os compósitos onde um dos materiais de sua composição possui escala nano, ou seja, pelo menos uma dimensão menor que 100 nanômetros.

As vantagens da presença do reforço das nanopartículas em compósitos incluem: redução de peso, melhoria das propriedades mecânicas, melhor transferência de stress, redução da quantidade de reforço/carga, redução de peso das peças produzidas, melhor estabilidade dimensional e outras propriedades específicas, através da incorporação de aditivos e/ou agentes de processos.

A incorporação de nanofibras e/ou partículas nos compósitos termoplásticos reforçados com fibras naturais em escalas macro e micro ou somente nas matrizes poliméricas implicará na produção de um material de propriedades comparáveis àqueles produzidos com plásticos de engenharia, em muitos casos, mas com as vantagens ambientais da renovabilidade e origem não fóssil.

A nanotecnologia mostra-se hoje como um campo inerentemente interdisciplinar visto que se baseia nos mais diversos tipos de materiais (polímeros, cerâmicas, metais, semicondutores,

compósitos e biomateriais), estruturados em escala nanométrica (nanoestruturados). Além disso, seu caráter multidisciplinar poderá trazer descobertas e /ou inovações em praticamente todas as áreas do conhecimento (química, física, agricultura, biologia moderna, medicina, engenharias e outros). Esta área tem apresentado avanços científicos significativos nos últimos anos, entretanto muito ainda precisa ser feito para uma maior compreensão das forças que regem a formação dos mesmos.

Os nanocompósitos constituem uma nova classe de compósitos com um dos seus componentes apresentando dimensões na escala nanométrica, os quais apresentam propriedades significativamente melhoradas e diferenciadas. Assim, uma pequena porcentagem de nanoreforços provenientes de fibras naturais dispersa em toda a matriz irá criar uma área de superfície de contato muito maior para interações em polímeros carregados do que nos compósitos convencionais refletindo em grandes melhorias nas propriedades mecânicas. Portanto, a eficiência desses nanoreforços pode superar a dos compósitos convencionais com 40 a 50% de cargas minerais clássicas (ex.: carbonato de cálcio, talco, etc...). Conseqüentemente, além de apresentarem características físico-químicas superiores, os nanocompósitos serão mais leves, podendo ser compatíveis com o processo de reciclagem no caso das nanofibras de celulose.

Com o advento da nanotecnologia, muitas áreas estão se utilizando destas oportunidades. O interesse pelo isolamento da celulose, predominantemente cristalina, deu origem ao interesse pela nanocelulose ou ainda nanofibra de celulose, a qual alia as principais propriedades da fibra vegetal (celulose) ao uso de fibras na escala nanométrica, com todas as suas vantagens. Mediante todo esse contexto apresentado, surgiram os nanocompósitos de celulose que se destacam como uma nova classe de materiais, a qual tem atraído crescente interesse devido às suas propriedades fascinantes e peculiares da nanotecnologia.

O interesse em utilizar-se das propriedades da nanocelulose é crescente, e há ainda muito a ser descoberto desde a sua produção, incorporação em novos materiais, assim como das inúmeras aplicações existentes e daquelas a serem desenvolvidas. Portanto este trabalho consistiu em se produzir nanocelulose proveniente da fibra natural vegetal de Curauá (*Ananas erectifolius*), utilizando-se de processos químico-mecânicos e comprovar a capacidade de reforço através da melhoria das propriedades mecânicas de matrizes poliméricas.

A incorporação de nanofibras e/ou partículas nos compósitos termoplásticos reforçados com fibras naturais em escalas macro e micro ou somente nas matrizes poliméricas implica na

produção de um material de propriedades comparáveis àqueles produzidos com plásticos de engenharia, em muitos casos, mas com as vantagens ambientais por ser renovável e de origem não fóssil.

#### **4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Os materiais podem ser classificados em clássicos e não clássicos. Os clássicos compreendem as fibras naturais, madeiras, cerâmicas, metais e vidros. Os não clássicos são os polímeros artificiais, como os plásticos. As fibras podem ser genericamente classificadas em dois grandes grupos: o das fibras naturais e o das fibras artificiais. Por outro lado as fibras naturais também são subdividas em grupos: fibras de folhas (sisal, abacaxi, curauá, etc...); de frutos: (coco e luffa); de sementes (algodão, coco, kapok); gramíneas (bambú, totora, cana de açúcar); caule (juta, kenaf, cânhamo, linho, etc...); madeira; e as fibras de animais (lã e seda) e de minerais (amianto) (LEÃO, 2005).

O rápido crescimento natural de compósitos de fibras naturais está relacionado com questões econômicas, tecnológicas, sociais e ambientais. O aumento do consumo de plásticos e à disponibilidade limitada de madeira revelou a necessidade de investir em novas tecnologias a fim de produzir um material de alto desempenho a partir de fontes renováveis.

##### **4. 1 Fibras Naturais**

As fibras classificadas como naturais podem ser divididas segundo a sua fonte de origem: mineral, animal e vegetal. As fibras minerais são formadas por cadeias cristalinas com grande

comprimento, como as do asbesto. As fibras de origem animal têm cadeias protéicas, enquanto as vegetais apresentam cadeias celulósicas. Dentre as últimas se destacam as fibras de sisal, bambu, coco, bananeira e outras. Além da abundância e disponibilidade, uma das principais vantagens da utilização deste tipo de fibra consiste no reduzido consumo de energia envolvida em sua produção, quando comparado ao consumo necessário para a fabricação das fibras sintéticas, o que numa análise de ciclo de vida resulta em uma comparação favorável das fibras naturais versus a fibra de vidro (ZAH et al., 2007).

Os componentes principais das fibras naturais são: celulose, hemicelulose, lignina, pectinas, extrativa (componentes de baixo peso molecular) e cera. As fibras naturais podem ser consideradas compósitos naturais, que são constituídos principalmente de fibrilas de celulose incorporada numa matriz de lignina. As fibrilas de celulose são alinhadas ao longo do comprimento da fibra, o que resulta em máxima resistência à tração e flexão, além de fornecer rigidez no eixo das fibras, portanto é também um material anisotrópico. A eficiência do reforço da fibra natural esta relacionada com a natureza da celulose e sua cristalinidade. (LEÃO et al., 2009)

Na Figura 1, pode-se observar um esquema que compreende as células vegetais, a disposição do conjunto de fibras, passando pelas fibras elementares que são as microfibras, até chegar às cadeias de celulose propriamente ditas.

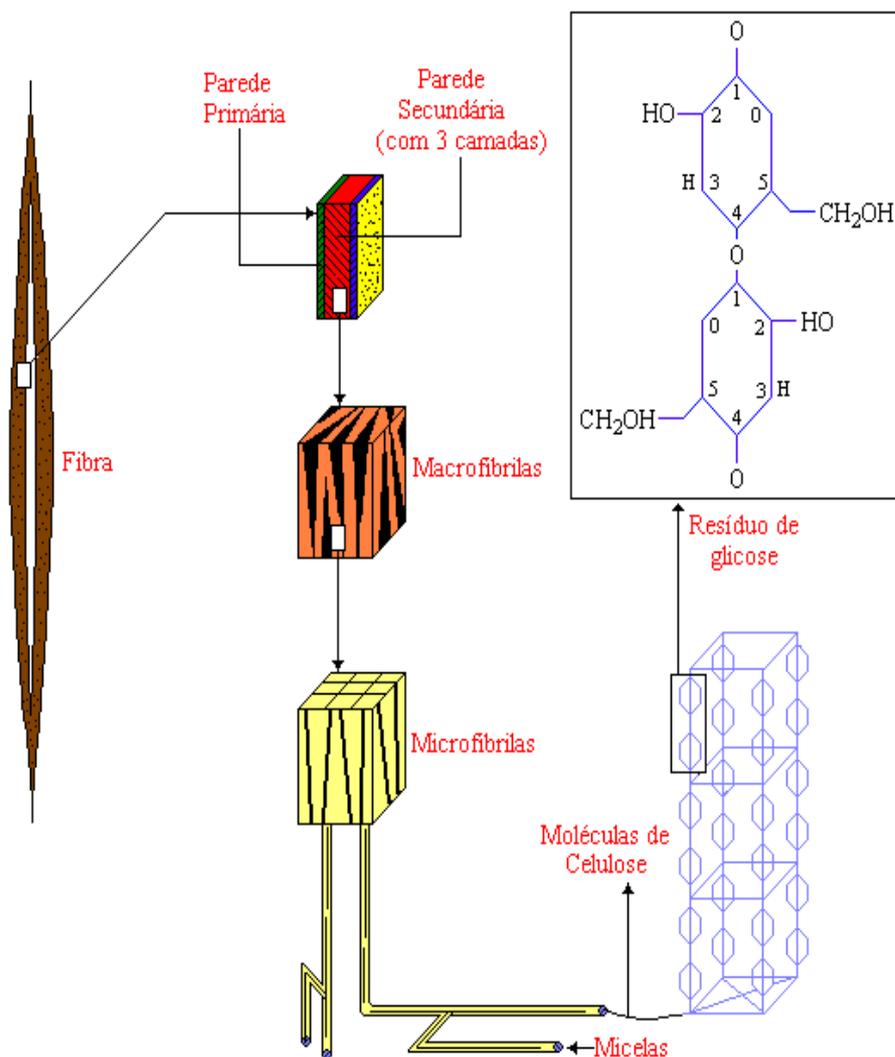


FIGURA 1. Esquema das fibras, microfibras e cadeias celulósicas.

A celulose é um polímero natural constituído de ligações glicosídicas entre os monômero de Glicose nas posições C1 e C4, formando o composto de fórmula molecular  $C_6H_{12}O_5$  (NEVELL e ZERONIAN, 1985). O grau de polimerização (GP) de uma celulose pode variar entre 5 e 10 mil. Cada unidade de repetição contém três grupos hidroxilas. Estes grupos hidroxilas têm capacidade de formar ligações de hidrogênio, sendo que isso só é possível por causa da linearidade das cadeias; e também forças de Van der Waals, que desempenham um papel importante na orientação do arranjo cristalino e também governam as propriedades físicas da celulose. A celulose corresponde a uma estrutura microcristalina, ou seja, regiões de alta ordem, que são as regiões cristalinas e regiões de baixa ordem, ou seja, as regiões não-cristalinas. A celulose forma hastes delgadas que são as microfibrilas cristalinas. A

ocorrência natural da celulose cristalina é conhecida como a celulose I. Conforme relatado por John e Thomas (2008), a celulose mostra-se resistente ao ataque de álcali forte até a concentração máxima de 17,5% (m/v), mas é facilmente hidrolisada por ácidos em altas concentrações, liberando açúcares solúveis em água.

As fibras naturais extraídas de diversas fontes têm mostrado resultados promissores como reforços em termoplásticos na escala micrométrica (LEÃO et al., 2009). Quando isoladas, as fibras têm mostrado valores de resistência à tração e módulo de Young comparável aos da fibra de vidro (JOSHI et al., 2004). Várias fibras lignocelulósicas apresentam potencial para uso em compósitos de matriz polimérica, como fibras de bananeira, sisal, abacaxi e *Luffa* (bucha doméstica), entre outras. No entanto, o principal desafio para a utilização destas fibras é o desenvolvimento de um compósito fibra / matriz com boa dispersão e com obtenção de melhora nas propriedades mecânicas.

O uso de reforços de fibras naturais em matrizes poliméricas, muitas vezes nem é do conhecimento do consumidor, espera-se que com uma maior divulgação das vantagens desse material a demanda cresça ainda mais. Esses compósitos reforçados com fibras naturais têm sido largamente usados no revestimento interno de veículos, laterais de portas, porta-pacotes, painéis, tetos, caixa de rodas, consoles, protetor de cárter, etc. Na minimização do consumo de combustíveis, a redução de peso dos veículos é aspecto crucial a ser considerado. Dados de pesquisas prévias indicam que para cada 100 kg de peso no veículo implica um acréscimo de 0,1 L/km em consumo, podendo chegar a 0,3 L/km, dependendo do tipo de veículo (LEÃO et al., 2005).

As fibras naturais têm baixa densidade, alto módulo específico, são materiais menos abrasivos aos equipamentos de processamento quando comparados com a fibra de vidro, pois são renováveis, biodegradáveis e recicláveis, o que lhes permite competir contra outros materiais fósseis e outros industrializados como a fibra de vidro, por exemplo.

Existem diferentes fontes de fibras lignocelulósicas, que ocorrem naturalmente em toda região tropical e subtropical como a piteira, por exemplo. Algumas são cultivadas comercialmente como o sisal e outras que ainda são consideradas resíduos como: casca de arroz, taboa, palha de trigo, celulose contida no efluente da indústria de celulose e papel, entre outros, representando uma fonte de grande potencial para a produção de fibras naturais para aplicações em compósitos seja em macro, micro ou nano escalas (SOUZA et al., 2010).

## 4.2. Compósitos

Compósitos são materiais constituídos a partir da dispersão de um de reforço ou carga em uma matriz. O material de reforço pode ser fibra curta, longa, contínua, descontínua, pó, esfera, etc., e podem chegar a fornecer resistência como barras de ferro numa viga de concreto. A matriz envolve e “segura” o reforço, dando forma ao compósito. Abaixo de comprimento mínimo (“*critical length*”), as fibras deixam de atuar como reforço e fazem o papel de enchimento ou carga. O importante num compósito é o efeito sinérgico que se observa no sistema, onde as propriedades finais do compósito são uma mistura melhorada das propriedades de seus componentes individualmente. Por exemplo, uma matriz reforçada com fibras beneficia-se mecanicamente quando a tensão a que é submetida é transferida para as fibras. Como as fibras naturais têm um dos maiores módulos (resistência/peso), isso faz delas um componente óbvio para a aplicação em compósitos. A madeira é um exemplo natural de compósito, onde se tem a celulose como reforço e a lignina como matriz (LEÃO, 1997).

Os compósitos reforçados com fibras longas são geralmente destinados a aplicações estruturais, sendo que suas propriedades finais dependem principalmente da orientação e configuração das fibras. Já as propriedades finais dos compósitos de fibras curtas são mais difíceis de prever, pois surgem problemas na distribuição e orientação desigual das fibras dentro da matriz, que são difíceis de controlar pelos métodos de processamento comumente usados pelas indústrias como extrusão, compressão e moldagem por injeção com materiais termoplásticos. Além disso, o grau de adesão entre a fibra e a matriz é outro dos principais requisitos na construção de um compósito resistente (LEÃO et al., 2005).

Uma das principais vantagens de compósitos a partir de fibras vegetais é o seu baixo peso comparado com suas propriedades mecânicas e resistência a condições ambientais adversas. Além disso, possuem um largo espectro de aplicações como componentes estruturais e não estruturais. Os compósitos reforçados com fibras longas são geralmente destinados a aplicações estruturais, sendo que suas propriedades finais dependem principalmente da orientação e configuração das fibras. Já as propriedades finais dos compósitos de fibras curtas são mais difíceis de prever, pois surgem problemas na distribuição e orientação desigual das fibras dentro da matriz, que são difíceis de controlar pelos métodos de processamento comumente usados pelas indústrias como extrusão, compressão e moldagem por injeção com materiais termoplásticos. Além disso, o grau de adesão entre a fibra e a matriz é outro dos principais requisitos na construção de um compósito resistente (LEÃO, 1997).

Os compósitos têm uma larga aplicação em diversos setores industriais, como embalagens, construção civil, automotiva, etc. Muitos desses materiais, no final de sua vida útil são dispostos em aterros ou lixões, e mesmo incinerados, representando uma forma de poluição por sua combustão incompleta, armazenamento inadequado, etc., causando um grave problema ambiental. Seus aspectos positivos são as propriedades de serem à prova da biodegradação, degradação, fogo, etc; que lhe conferem características interessantes como durabilidade, resistência e estabilidade no meio ambiente, no final trabalham contra os ecossistemas em que eles são descartados (LEÃO, 1997).

Outras aplicações de compósitos reforçados com lignocelulósicos são relacionadas por LEÃO et al. (2005).

- Geotecidos - mantas flexíveis de fibras de caule ou folhas, com um entrelaçamento físico das fibras através de cardagem e agulhamento. Essas mantas podem ser de qualquer densidade. Essas mantas são aplicadas em encostas, como liberadores lentos de fertilizantes ou defensivos, ou como substrato para sementes. Podem ainda melhorar o desempenho estrutural do solo. Pode ser usado mesmo como contrapiso em estradas para manter a separação entre duas camadas de diferentes materiais;
- Filtros - Podem ser usados na remoção de particulados do ar ou mesmo como substratos para reação entre químicos adicionados às mantas e químicos que se objetiva remover do ar;
- Absorventes/Adsorventes - Uso de fibras lignocelulósicas para remoção de materiais potencialmente tóxicos, agroquímicos, corantes, traços de elementos químicos, purificação de solventes e óleo e petróleo de águas pluviais em cidades e rodovias e corpos de água. É relatado que várias fibras naturais como o sisal e o kenaf absorvem seletivamente o óleo derramado em oceanos;
- Compósitos Estruturais - Compósito desenvolvido para receber carga, como sustentação de janelas, paredes, teto, escadas, etc. Nesse caso tem-se os compensados, chapas de partículas e compósitos à base de polietileno e fibras vegetais extrudados na forma de perfis diversos;
- Compósitos não-estruturais - Material não sujeito a cargas, portanto sem necessidade de se basear em códigos e/ou normas de construção, sendo portanto mais baratos quando comparados aos contratipos convencionais;
- Produtos moldados - Segue o mesmo processo de construção das mantas de geotecidos, com a adição de uma resina termofixa que mantém a forma final do material. Têm aplicações diversas, principalmente embalagens e usos estruturais e não-estruturais;
- Embalagens - Containers de compósitos reforçados com fibras vegetais em matrizes termoplásticas, para frutas e verduras, assim como sacos de produtos agrícolas. Podem ser de uso

único, sofrerem um colapso em sua estrutura para reduzir o volume no transporte e retornarem à forma anterior para reutilização, reprocessamento e/ou reciclagem; e

- Combinações com outros materiais - Mistura de fibras vegetais com outros materiais como fibra de vidro, metais, plásticos e outros materiais sintéticos. Uma matriz metálica oferece resistência mecânica e à temperatura e melhoria na resistência, principalmente para indústria aeronáutica (LEÃO, 1997).

Vários setores industriais vêm desenvolvendo produtos a base de compósitos reforçados com fibras naturais em matrizes poliméricas, especialmente a construção civil, automobilística, embalagens, etc. Dada a importância de se utilizar materiais ecologicamente corretos, ou seja, aqueles de baixo impacto ambiental, os polímeros biodegradáveis e renováveis vêm se destacando nos últimos anos, sendo que o desenvolvimento dos mesmos com propriedades controladas tem sido o grande desafio para a comunidade científica. Estes materiais tendem a substituir os plásticos sintéticos em algumas aplicações, como por exemplo, no setor de embalagens, que gera uma grande quantidade de lixo. Entretanto, estes polímeros apresentam algumas limitações que os impedem de substituir totalmente os plásticos, tais como: janela de processabilidade estreita devido a sua temperatura de fundição, degradação térmica, fragilidade e alto custo. Portanto, a obtenção de bionanocompósitos é uma possível rota para melhorar as propriedades dos polímeros biodegradáveis. Nesse caso os compósitos podem ser bioplásticos ou biomateriais.

O uso de compósitos plástico/madeira extrudado foi o precursor dos compósitos fibra/plástico, os quais têm hoje aplicação desde setor automotivo até o mercado de construção e *deckings*, como têm feito os grandes líderes Japão e América do Norte principalmente. O desenvolvimento destes materiais tem sido atraído pela necessidade de se utilizar matérias-primas renováveis que produzam compósitos duráveis podendo atuar tanto em ambientes internos como externos sem sofrer grandes modificações químicas e/ou mecânicas, prejudicando sua performance e sua aparência. Nos EUA, a produção comercial de compósitos plástico/madeira aumentou rapidamente nos últimos anos, sendo que na última década, a produção destes produtos aumentou 300%. Este rápido crescimento está relacionado a fatores econômicos, tecnológicos, sociais e ambientais. Em função do aumento do consumo de compósitos e com a disponibilidade limitada da madeira percebeu-se a necessidade de utilizar-se de outros materiais lignocelulósicos, onde maior atenção foi dada às fibras naturais (CARASCHI et al., 2009).

Compósitos a base de plástico e fibras naturais, conhecidos internacionalmente como WPC (*Wood Plastics Composites*) têm tido um crescimento de mais de 25% nos últimos anos no mercado americano e europeu, exceto em 2005, quando houve uma queda nessa curva de crescimento.

Uma hipótese aventada para essa redução no crescimento de consumo seria em razão de problemas de qualidade de alguns fabricantes em produtos liberados para o mercado, o que erodiu a credibilidade do produto. Na Alemanha, foram utilizados em 2005, 19.000 t de fibras naturais em compósitos automotivos, desconsiderando-se a madeira e o algodão (KARUS e GAHLE, 2006).

A indústria automobilística, devido a seu porte e à credibilidade que dá aos materiais que utiliza, representa um grande potencial no desenvolvimento e consumo das fibras naturais. As fibras naturais, após o desenvolvimento tecnológico dos processos de extração e novas aplicações desenvolvidas na década de 1990's, representam hoje um material leve, resistente, pouco abrasivo quando comparado com a fibra de vidro, renovável, biodegradável e reciclável, características que permitem competir com outros materiais artificiais que tenham problemas de disponibilidade, disposição final e impacto ambiental. O estado da arte da produção de compósitos reforçados com fibras naturais na indústria automobilística é descrito como o setor de maior potencial mundial para utilização das fibras naturais, embora outros setores têm tido importância crescente como construção civil e embalagens.

### **4.3. Resinas**

Os polímeros podem ser agrupados em dois grandes grupos de resinas: as termoplásticas e as termofixas, com propriedades distintas e são descritos nos itens posteriores.

#### **4.3.1. Resinas Termoplásticas**

Resinas termoplásticas são materiais constituídos por estruturas bi-dimensionais que podem ser fundidas pelo calor e podem retornar ao seu estado original ao se resfriarem. Portanto, os materiais termoplásticos são os únicos polímeros capazes de serem reciclados, com pequenas alterações em suas propriedades. São formados por polímeros lineares ou ramificados, que se tornam rígidos quando resfriados e amolecem a variadas temperaturas elevadas (dependendo do tipo de resina do polímero e da presença de aditivos). Podem ser repetidamente amolecidas e resfriadas em resposta ao aquecimento e resfriamento, tornando-as particularmente aptas para reciclagem. Os termoplásticos mais comuns são: polipropileno (PP), polietileno de alta e baixa densidade (PEAD e PEBD), cloreto de polivinila (PVC), poliestireno (PS), acrílicos, poliéster, e nylons. Termoplásticos representam cerca de 80-87% dos plásticos

manufaturados no mundo, sendo que desses, PP, PE, PS e PVC representam aproximadamente cerca de 75% de todos os polímeros sintéticos produzidos, cerca de 100 milhões de toneladas anualmente.

Alguns termoplásticos como o polietileno e o polipropileno podem ser fundidos diversas vezes em formas diferentes sem perdas significativas de suas propriedades físicas. Outros termoplásticos, plásticos de engenharia, têm um ponto de fusão superior, implicando em significativa degradação térmica durante o reprocessamento.

Cinco resinas plásticas são as mais comuns:

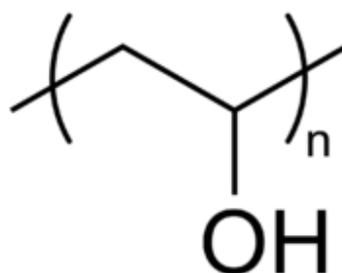
- PE (Polietileno): é a mais comum delas. Geralmente o PEAD (polietileno de alta densidade) é usado para embalagens rígidas e o polietileno de baixa densidade é usado para filmes e sacolas;
- PET (Polietileno tereftalato, ou poliéster): usado extensivamente em embalagens rígidas como refrigerantes e óleos, apesar de existir a tempo aplicações da fibra em tecidos, tênis, barracas, etc...
- PS (Poliestireno): é mais conhecido na forma de espumas para copos ou pratos (ISOPOR). Na forma rígida é usado em talheres plásticos;
- PVC (cloreto de polivinila): é uma resina frequentemente usada em construção civil na forma de tubos, embalagens de shampoos, detergentes, etc...; e
- PP (Polipropileno): é usado em uma grande variedade de áreas, sendo frequentemente aplicados intermediando camadas com polietileno ou poliéster. Um fator crucial é o fato desses polímeros se fundirem a temperaturas que não destroem as fibras naturais em que eles serão misturados, como a madeira e as fibras agrícolas.

O polipropileno, hidrofóbico, como outras resinas termoplásticas, tem um evidente problema de compatibilização com a celulose, hidrofílica, diferentemente do PVA. Assim a presença de agentes compatibilizadores permite uma adesão química entre as fibras naturais e o polipropileno. O compatibilizante possui um grupo funcional que reage com os grupos hidroxílicos da celulose e um outro grupo alquila que diminui a hidrofiliidade da fibra, tornando sua superfície mais reativa e resultando em uma boa adesão com o polipropileno (matriz).

Outra resina, que foi escolhida para o presente estudo, é o álcool polivinílico – PVA, que é uma resina hidrofílica e biodegradável, embora de origem fóssil, a escolha baseou-se no seu caráter hidrofílico e na sua compatibilidade com a celulose, o que para o presente estudo foi um fator determinante. Além do que o PVA é interessante para futuras aplicações especialmente biomédicas,

incluindo reconstrução e substituição de tecidos, armadilha para células, liberação de drogas, lentes de contato e curativos para vítimas de queimaduras.

O PVA tem a propriedade de formar um excelente filme através de emulsão e propriedades adesivas. O PVA também é resistente a óleos, graxas e solventes. É inodoro e não tóxico. Tem alta elasticidade e flexibilidade, bem como resistência a permeabilidade de oxigênio e aroma. No entanto, estas propriedades são dependentes da umidade, mas em alta umidade mais água é absorvida. A água, que age como um plastificante irá reduzir a sua resistência à tração, mas aumenta o seu alongamento e resistência ao rasgamento. PVA é totalmente biodegradável e é um dissolvente rápido. O PVA tem um ponto de fusão de 230 ° C e 180-190 ° C para as classes totalmente hidrolisadas e parcialmente hidrolisadas, respectivamente. Ele se decompõe rapidamente acima de 200 ° C, e pode ser submetido à pirólise a altas temperaturas. Sua estrutura pode ser observada na Figura 2.



**Figura 2.** Estrutura química do PVA

#### 4.3.2. Resinas Termorrígidas

Resinas termorrígidas são baseadas em polímeros com ligações cruzadas apresentam uma estrutura tipo rede tri-dimensional que não pode ser re-estruturado pelo aquecimento. As ligações cruzadas previnem as resinas termorrígidas de se derreterem quando aquecidos. Elas endurecem permanentemente com ajuda de catalizadores e/ou calor, e não podem ser derretidos ou solubilizados novamente sem degradação de suas estruturas poliméricas, tornando mais difícil sua reciclagem. A família dos termorrígidos inclui fenólicos, epóxidos, MDI (Metil Di Isocianato), poliuretanos, melaminas, e uréia-formaldeído (LEÃO, 1997).

Nas matrizes cimentícias, a combinação de cimento e fibras vegetais para produção de compósitos duráveis é um grande desafio, já que as fibras vegetais sofrem com o ataque alcalino do cimento ao longo do tempo. O concreto, por exemplo, é o material de construção mais

utilizado no país, por apresentar grande facilidade de fabricação e moldagem no estado fresco, e por possuir excelente resistência à compressão, quando endurecido. Entretanto, estruturalmente, o mesmo pode ser considerado como um material frágil, com baixa capacidade de suporte das cargas de tração e pouca capacidade de deformação. Para compensar estas deficiências, uma alternativa extremamente promissora consiste na adição de fibras naturais à matriz cimentícia. Porém esse tipo de compósito não será abordado no presente estudo.

#### 4.4 Compósitos com fibras naturais

A preparação de compósitos de madeira com polímeros é uma prática antiga, particularmente quanto ao uso de resinas termofixas como uréia-, fenol-, ou melamina-formaldeído e isocianatos na produção de painéis MDF (*Medium-Density-Fiberboard*). A utilização de farinha ou fibra de madeira como carga em termoplásticos, também já é conhecida desde a década de 1970 pela indústria automobilística, que emprega compósitos de polipropileno com farinha de madeira, conhecidos no mercado, como *woodstock*<sup>®</sup>. Esses compósitos são extrudados e laminados em chapas para revestimento interno de portas e porta-malas de veículos em uso corrente, (CORREA, 2003).

Compósito, portanto é um material formado pela junção de dois ou mais materiais, onde se utiliza das propriedades principais de cada material, logo a fibra vegetal atua como um reforço na matriz polimérica escolhida. As principais propriedades de reforço estão associadas a razão de aspecto encontrada nas fibras, as quais conferem propriedades mecânicas diferenciadas. Essa razão de aspecto é definida como a relação do comprimento dividido pelo diâmetro das fibras para se ter conhecimento.

A temperatura de decomposição da celulose observada através de Análise Termogravimétrica (TGA) ocorre de 330 a 350°C, o que define o limite superior na temperatura de processamento dos compósitos baseados em fibras naturais, permitindo que as quatro principais commodities plásticas (PE, PP, PVC e PS), sejam usadas como matrizes sem restrições. Os problemas comumente encontrados nos compósitos termoplásticos a base de lignocelulósicos são a baixa compatibilidade com resinas hidrofóbicas, instabilidade térmica acima de 220°C, higroscopicidade, baixa densidade aparente, dificuldade de dispersão em equipamentos misturadores plásticos convencionais.

Outras aplicações, não automotivas, vêm se abrindo para os compósitos lignocelulósicos, como indústria de móveis, componentes de construção civil semi-estrutural, containers

para armazenamento, embalagens, *pallets*, cruzetas de postes, moirões, dormentes, etc. E ainda, como grande vantagem, o fato de poderem ser reprocessados (reciclados) diversas vezes, sem perdas significativas de suas propriedades físico-mecânicas, contribuindo para a conservação dos recursos naturais (ZAH et al., 2007)

#### 4.5 Nanocompósitos

Novos tipos de nanopartículas (nanocargas, metais, partículas magnéticas) têm sido relatadas e sua capacidade de formar nanocompósitos promove melhoria das propriedades relacionadas às matrizes poliméricas. Além disso, os recentes avanços na produção de bio-fibras, microfibrilas ou nanofibras, tornaram possível a fabricação dos materiais compósitos/nanocompósitos de alto desempenho (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000).

Foi relatado que os nanoreforços podem aumentar a resistência, sem sacrificar o índice de alongamento do material. Em alguns casos, os nanoreforços têm mostrado aumento da resistência e módulo, ao mesmo tempo. A razão para a melhoria relatada é consequência dos reforços nanométricos, os quais têm uma superfície muito maior do que os microreforços convencionais, além de atenuar os defeitos na matriz, os quais são reduzidos na nano-escala. Além disso, as fibras ou partículas com diâmetro inferior a 100 nm não afetam a transparência dos polímeros e estas propriedades têm trazido uma grande motivação no desenvolvimento de materiais nanocompósitos transparentes (SEYDIBEYOGLU e OKSMAN, 2008).

Por ter bem dispersas as partículas nanométricas e uma ótima interação, os materiais compósitos, conseguem exibir notável melhora nas propriedades mecânicas, térmicas, físico-químicas com níveis muito baixos de reforço (geralmente inferior a 5%). Outra propriedade interessante é conseguir promover pouco impacto sobre a propriedade óptica quando comparado aos polímeros puros ou compósitos convencionais. Os nanocompósitos aumentam de um modo geral módulo de armazenamento, estabilidade térmica, propriedades de barreira ao gás, e ainda podem mostrar boas propriedades como retardantes de chama. Além disso, têm um maior valor da temperatura de distorção térmica (HDT) em até 300 ° C e conseqüentemente alargar a utilização de compósitos em um ambiente de temperatura mais elevada. Os compósitos foram utilizados em campos altamente técnicos e como substituições para os tipos de materiais poliméricos (SOUZA et al. 2010).

As propriedades dos nanocompósitos dependem da estrutura química das matrizes de polímeros, da natureza das nanocargas e também da técnica de processamento. Nanotecnologia aparece hoje como uma química abrangendo inerentemente campos interdisciplinares como a física, biologia, engenharias, medicina e outras. Esta área tem trazido avanços científicos significativos nos últimos anos (SOUZA et al., 2010).

Os nanocompósitos podem apresentar um maior valor para a temperatura de distorção ao calor (HDT) em até 100°C, e desta forma estender o uso dos compósitos a ambientes de temperatura mais elevada, em geral têm sido utilizados em domínios altamente técnicos e dependendo dos tipos de materiais poliméricos utilizados, eles podem mostrar propriedades interessantes no campo da condutividade iônica ou controle da expansão térmica (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000).

Tem-se como objetivo durante o processamento de nanocompósitos, dispersar e distribuir uniformemente a carga dentro do polímero, onde a estrutura resultante irá depender das técnicas utilizadas e da forma de processamento. Mesmo a baixos níveis de cargas, as melhorias de propriedades são significativas. O baixo teor de carga necessário para melhorar as propriedades mecânicas torna-os competitivos com outros materiais de altas performances e de custos elevados, e ainda compatíveis com o processo de reciclagem dos plásticos. Além disto, estes se mostram muito mais leves comparados aos compósitos convencionais, os quais podem promover grande impacto ambiental. Há dados na literatura mostrando que o uso de nanocompósitos por fabricantes de automóveis nos EUA poderia poupar 1,5 bilhões de litros de gasolina durante um ano e conseqüentemente reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> a mais de 7,5 milhões de toneladas (VAIA e GIANNELIS, 2008). Entretanto, muita pesquisa precisa ser realizada a fim de que se entenda totalmente as forças motrizes que levam à formação de estruturas diferentes nos nanocompósitos.

#### 4.6. Nanocelulose

A celulose é considerada um material muito interessante para ser utilizada como reforço na escala nana, visto que é obtida a partir de uma fonte renovável e biodegradável, com alto módulo e resistência, baixa densidade, associado a um baixo custo. Por outro lado, as fibrilas de celulose apresentam alta densidade de grupos –OH sobre a superfície que tentam se unir a grupos –OH adjacentes por ligações de hidrogênio. Isto resulta em aglomeração das nanofibras, onde alta energia é requerida para superar esta forte ligação de hidrogênio. Frequentemente, a fim de reduzir as interações entre grupos hidroxilas, as nanofibras obtidas após tratamentos químicos/mecânicos são mantidas em suspensão aquosa e assim, conseqüentemente, o uso das mesmas tem sido restrito em sua maioria a polímeros solúveis em água, diferentemente das poliolefinas. Portanto, nanofibras de celulose não tem sido extensivamente usadas em termoplásticos, visto a diferença de polaridade existente entre ambos, promovendo a aglomeração das nanofibras, quando muitas das propriedades benéficas requeridas são perdidas (WANG e SAIN, 2007).

Geralmente, as fibras vegetais à base de celulose como folhas de abacaxi e banana, coco, algodão, linho, cânhamo, juta, kenaf, sisal, madeira e outras são usadas para reforçar plásticos devido à sua relativa alta resistência, rigidez elevada e baixa densidade. Por serem renováveis anualmente, em geral, os resíduos de culturas agrícolas podem ser uma valiosa fonte de fibras naturais, especialmente no caso de culturas globalizadas como as hastes de trigo. Os biocompósitos tem um grande potencial de aplicação comercial, que pode facilitar o uso destes materiais renováveis subutilizados e fornecer ao mercado produtos não relacionados com alimentos. Em adição, eles são biodegradáveis e oferecem vantagens potenciais em seu descarte quando comparados com plásticos sintéticos (ALEMDAR e SAIN, 2006). Recentes avanços na produção de fibras microfibriladas, ou as chamadas nanofibras, favorecem a produção de compósitos de alta resistência e de alta performance (DUFRESNE e VIGNON, 1998; NAKAGAITO e YANO, 2005a; CHAKRABORTY, 2006).

O estudo das nanofibras de celulose como reforço em nanocompósitos começou há 15 anos (FAVIER, 1995). Desde então, uma enorme quantidade de trabalhos descritos na área de nanofibras de celulose, o que tem se tornado um tema cada vez mais atual. Diferentes sinônimos para nanofibras são frequentemente utilizados na literatura. Estes incluem *nanowhiskers* (ou simplesmente *whiskers*), nanocristais, ou mesmo monocristais. Esses cristais também têm sido frequentemente referido na literatura como microfibrilas ou microcristalitos, microcristal, apesar de suas dimensões na nanoescala.

Os *whiskers* são usados para designar nanopartículas alongadas contendo áreas cristalinas apenas, podem ser também considerados agulhas cristalinas. Enquanto a designação de “nanofibrilas” deve ser usada para designar longas nanopartículas flexíveis constituídas de seqüências alternadas de regiões cristalinas e amorfas.

Em essência, a principal razão para utilizar nanofibras de celulose em compósitos é a alta rigidez proveniente dos cristais de celulose como reforço. Isso pode ser feito por quebra da estrutura da planta obtendo-se nanofibras de alta cristalinidade, reduzindo assim a quantidade de material amorfo presente. Como as fibras vegetais são hierarquicamente fibrosas, é possível fazê-lo, produzindo um material na forma fibrosa (*nanowhiskers*, nanofibrilas), que devido à sua relação de aspecto (comprimento / diâmetro) tem um potencial de reforço em materiais compósitos (DUFRESNE, 2008).

É importante notar que nanofibras naturais têm um módulo maior do que o aço e isto é particularmente importante para a indústria automotiva que visa reduzir o peso total do veículo. Outro aspecto positivo das nanofibras derivados de fibras naturais é a possibilidade de satisfazer os requisitos da norma ISO 14.000. E neste contexto, compósitos a reforçados com fibras naturais estão muito bem colocados nas questões de consumo de energia, emissão de toxicidade de efluentes para os trabalhadores e consumidores, a fácil eliminação a possibilidade de reciclagem repetitiva. É isso que se espera que seja considerado pelos consumidores e indústria na escolha de um material para a confecção de um produto novo ou mesmo na melhoria dos já existentes. O potencial da fibra natural hoje no Brasil é de cerca de 40.000 t/ano apenas para a indústria automotiva, cerca de 20 kg/auto de fibras naturais sem contar novos mercados como a construção civil e a eletroeletrônica. Uma das grandes descobertas em compósitos com fibras naturais são suas propriedades de isolamento acústica. Com exceção das aplicações em que as temperaturas são elevadas, praticamente todas as outras aplicações automotivas são passíveis de substituição por fibra natural (LEÃO, 1997).

As microfibrilas de celulose (fibras elementares) podem ser extraídas das paredes celulares por basicamente três processos diferentes: métodos químico, químico-mecânicos ou métodos enzimáticos. Um processo puramente mecânico pode produzir fibras finas com várias microns de comprimento e diâmetro entre 20 e 90 nm. Dependendo do processo utilizado, pode-se obter nanofibras com estrutura semelhante a uma rede de nanofibras. O processo químico-mecânico também produz fibras de celulose mais fina, com diâmetro variando de 5 a 60 nm. O que varia entre o tratamento puramente químico e o químico-mecânico são: comprimento da cadeia, largura das nanofibras, morfologia e a sua composição final, que também pode aumentar ou diminuir a área de superfície. Dependendo das matérias-

primas utilizadas e técnicas de desfibrilação empregada, muda o grau de polimerização da cadeia obtida, ou seja, o tamanho da fibra de celulose, morfologia e relação de aspecto de nanofibras será diferente (WANG e SAIN, 2007).

A proporção elevada de fibras no compósito é interessante, pois permite a transferência de tensão da matriz para a fase de reforço. Contudo, não é evidente que o índice de cristalinidade da celulose é o contribuinte principal da rigidez obtida a partir de plantas, bactérias ou tunicados. O estabelecimento de um verdadeiro valor do índice de cristalinidade da celulose define um limite superior realizável em termos de reforço em potencial. Neste contexto, e tendo em vista o aumento dos usos de celulose, incluindo o desenvolvimento de novos materiais, é importante ter acesso a celuloses de procedências diversas, o que vem expandindo as áreas de aplicação.

A via dominante da matéria prima celulose é a sua produção a partir de plantas. No linter das sementes de algodão a celulose está disponível em um estado quase puro, com pouca lignina. Em contraste, as formas de celulose de uma espécie de madeira que é composta principalmente por celulose, lignina e outros carboidratos (hemiceluloses) a partir da qual é isolada em grande escala por meio de polpação química, a separação, e os processos de purificação. Pastas de madeira continuam sendo as matérias-primas mais importantes para a produção industrial de papel e papelão, para regenerar as fibras de celulose e filmes, bem como para a síntese em escala industrial de ésteres e éteres de celulose (SIXTA, 2006).

Estes derivados são muito importantes e bem conhecidos como componentes ativos largamente usados em revestimentos, filmes ópticos, meios de sorção, aditivos em materiais de construção, auxiliar em técnicas de perfuração, farmacêutica, alimentos e cosméticos. Várias novas aplicações de celulose também tiram proveito da sua biocompatibilidade. Além de plantas, certas bactérias, algas e fungos também produzem celulose. Entre as bactérias formadoras de celulose, as cepas de *Acetobacter* - reclassificado como gênero *Gluconacetobacter* - são especialmente adequadas para a formação de celulose. Elas não são patogênicas, sendo comumente encontradas em frutas e derivados de frutas, e pode ser cultivada em condições de laboratório. Uma das primeiras aplicações do produto natural da celulose bacteriana (CB) foi usada como uma sobremesa livre de caloria chamada 'Nata de Coco', hoje um alimento comum na Ásia, especialmente nas Filipinas.

Em termos de fórmula molecular, a CB é idêntica a celulose de origem vegetal. Mas importantes características estruturais e propriedades significantes na aplicação prática do CB são completamente diferentes da celulose da madeira ou de outra fonte vegetal: alta pureza, elevado grau de

polimerização (até 8000), a cristalinidade de 70 a 80%, alto teor de água a 99% e elevada estabilidade mecânica. Todas estas características recomendam a CB para aplicações biomédicas e cosméticas. Estes parâmetros específicos são causados pela formação biossintética posteriormente descritas da CB e da consequente estrutura particular supramolecular como uma rede de nanofibras formadas durante a auto-montagem das moléculas de celulose na cultura aquosa de sódio, livres de compostos na biossíntese da madeira, com os compostos de baixo peso molecular.

O principal objetivo deste estudo é apresentar diferentes abordagens para a preparação de materiais nanocelulósicos a partir de fontes vegetais. O foco está na extração e investigação da Celulose Micro-Fibrilada (CMF). No entanto, para colocar este tema no seu contexto, celulose *whiskers* e celulose bacteriana também são brevemente discutidas e em aplicações das nanoceluloses em corpos humanos e animais, para o desenvolvimento de dispositivos médicos, tais como vasos sanguíneos artificiais, e a aplicação de nanocelulose bacteriana como curativos e cosméticos.

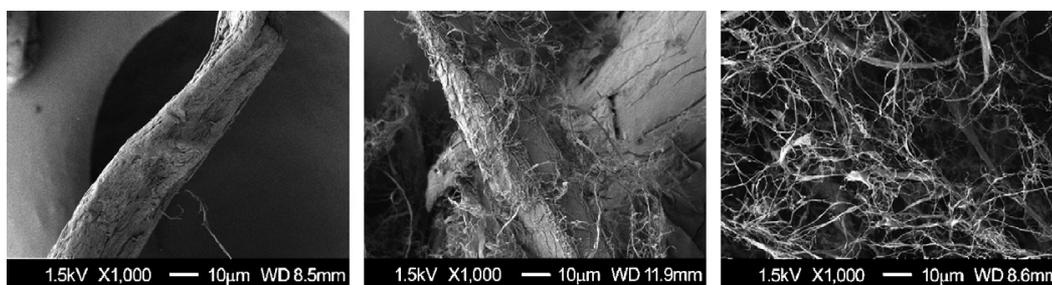
#### **4.6.1. Tipos de Nanoceluloses**

Nanocelulose pode ser preparada a partir de uma fonte quase inesgotável de matéria-prima, madeira, utilizando tratamentos químicos e etapas de desintegração mecânica para produzir o produto adequado. Outro tipo de nanocelulose é a formada diretamente como o resultado da biossíntese de bactérias especiais. Um produto extremamente puro, com importantes propriedades, porém representando um desafio com relação à sua biossíntese, manipulação biotecnológica e desenvolvimento da produção em grande escala.

A enorme abundância de madeira tem sido considerado como um material de forte atração, para fazer nanomateriais. No entanto, isolamento de nanofibras de celulose ou outras estruturas relativamente puras de celulose tendo dimensões mínimas na faixa de 1-100 nm geralmente requer um processo de várias fases que envolvem química vigorosa e / ou operações mecânicas contínuas. Nos últimos 25 anos, tem havido esforços para reduzir as fibras de madeira para as dimensões nanométricas. Como passo inicial, a produção de nanofibras isoladas de madeira por processo mecânico remonta a 1980 quando Turbak et al. (1983) e Herrick et al. (1983) produziram celulose microfibriladas (MFC) de polpa de madeira por tratamento mecânico cíclico em um homogeneizador de alta pressão. O processo de homogeneização resultou na desintegração da polpa de madeira e um material no qual as fibras foram abertos em suas microfibrilas sub-estruturais (ANDRESEN, 2006). O resultado são géis de celulose

microfibriladas consistindo em redes que se entrelaçam e nanofibras de celulose desordenadas. Hoje, existem diferentes maneiras de produzir esses materiais com diâmetros de fibras controladas. A celulose kraft branqueada tem sido freqüentemente utilizada como material de partida para a pesquisa sobre a produção de celulose micro-fibrilada (MFC) (IWAMOTO et al., 2005; JANARDHAN e SAIN, 2006; SAITO et al., 2006; SAITO et al., 2007; SAITO et al., 2009).

Nakagaito e Yano (2004, 2005b) desenvolveram celulose microfibrilada (CMF), que consiste em polpa fibrilada mecanicamente formando nanofibras e microfibras, formando uma ampla rede de ligações (Fig. 3), mostrando muito potencial para uso como reforço de materiais compósitos. A celulose tem uma superfície lisa, com 30-50  $\mu\text{m}$  de diâmetro, e após o tratamento mecânico as nanofibras apresentam diâmetro menor de 100 nm.



**FIGURA 3.** Morfologia das acículas branqueadas de polpa Kraft, refinada oito vezes e Celulose Micro Fibrilada (MFC) (IWATAKE et al., 2008).

Houve também algumas investigações sobre as propriedades de nanocelulose de madeira, que tem uma capacidade incrível de armazenamento de água, semelhante a CB. A dispersão destas fibras de celulose, em água com um teor de sólidos de apenas 2% leva a um gel transparente e mecanicamente estável (Fig. 4).



**FIGURA 4.** Imagem da celulose microfibrilada na formação de gel pela absorção de água.

As fibras de nanocelulose de madeira são adequadas para a solidificação de emulsão de tintas e como dispositivos auxiliares de filtração, útil tanto para filtração de precisão ou bruta. Além disso, nanocelulose de madeira é utilizada na fabricação de papel como um veículo de revestimento e do corante em papel indicador (MATSUDA, 2000; MATSUDA et al., 2001). Além disso, nanocelulose madeira pode ser empregada na indústria alimentícia como espessante como uma barreira de gás e em papel laminado em embalagens resistentes à umidade (IOELOVICH e LEYKIN, 2004).

Na medicina a nanocelulose pode ser utilizada como aglutinantes, cargas e/ou desintegrantes no desenvolvimento de formas farmacêuticas sólidas. Em cosméticos, a nanocelulose de polpa de madeira pode ser utilizada como veículo de princípios ativos a camadas mais profundas da pele, como aditivos em lenços de limpeza de pele, como parte constituinte de fraldas, absorventes higiênicos e almofadas de incontinência urinária e outros (KUMAR, 2002).

Além da aplicação em sua forma pura, é possível utilizar a nanocelulose em compósitos poliméricos. Nos materiais compósitos onde a nanocelulose foi incorporada, os ensaios de resistência à tração dos compósitos foram cinco vezes superior ao dos polímeros originais puros.

Yano e Nakahara (2004) utilizaram polissacarídeos para formar compósitos com madeira MFC / nanoceluloses. A celulose de madeira foi misturada com amido e, em seguida, prensada entre duas placas de metal poroso. Usando um teor de amido de 2% em peso, a resistência à flexão atingiu 310 MPa, comparados a 250 MPa para as fibras não modificadas. Ao mesmo tempo, o módulo de Young diminuiu de 16 para 12,5 GPa. Quando o teor de amido foi de 20% em peso, a resistência à flexão diminuiu para 270 MPa.

Nystrom et al. (2010) demonstraram que com o revestimento de fibras individuais de nanocelulose à base de madeira com uso de polipirrol em polimerização in situ foi possível obter um composto eletricamente condutor de alta área superficial. Os pesquisadores foram bem sucedidos em fabricar uma área de superfície eletronicamente condutora composta de celulose microfibriladas (CMF) e polipirrol por polimerização química direta do polipirrol sobre derivados as nanofibras de madeira, sem a necessidade de técnicas mais sofisticadas de secagem demorada como a secagem por troca de solvente ou mesmo a liofilização. Folhas compostas secas ao ar apresentaram uma condutividade de 1,5 S / cm e uma superfície específica de 89 m<sup>2</sup> / g na análise de BET. Uma vez que o material foi encontrado ser eletroativo, com uma capacidade de troca iônica para Cl-C de 289 / g (ou seja, uma taxa específica de 80 mAh / g). Este achado consequentemente deu origem a novas possibilidades para a produção em larga escala de materiais de baixo custo baseados em papel.

Okahisa et al. (2009) fabricaram um diodo emissor de luz (OLED) usando fontes de material orgânico e flexível, baixo coeficiente de dilatação térmica e opticamente transparente, os nanocompósitos foram produzidos a partir de celulose de madeira (Fig. 5). No mesmo teor de fibras, os nanocompósitos com baixo módulo de Young da matriz de resina apresentaram menor coeficiente de dilatação térmica valores mais elevados do módulo de Young que usando a resina matriz. Isso levou ao desenvolvimento de nanocompósitos com um nível muito baixo coeficiente térmico de expansão, tendo propriedades de alta flexibilidade e dúctil que abrem muitas possibilidades para a aplicação de OLED's não flexíveis e displays transparentes.



**FIGURA 5.** Luminescência de diodo orgânico emissor de luz depositado em uma camada flexível e opticamente transparente produzida com uma nanocompósito baseado em celulose de madeira (OKAHISA, 2009).

Embora a madeira é certamente a mais importante fonte industrial de fibras celulósicas, a concorrência de diferentes setores, tais como produtos para construção civil, móveis e indústrias de celulose e papel, bem como a combustão da madeira para energia, torna desafiadora o fornecimento para todos os usuários a quantidade de madeira a um custo necessário razoáveis. Por esta razão, as fibras de plantas como o linho, cânhamo, sisal e outros, especialmente a partir de resíduos dessas diferentes fontes, têm tido um interesse crescente. Estas plantas não-madeireiras geralmente contêm menos lignina de madeira e, portanto, processos de branqueamento são menos exigentes. Outros exemplos de subprodutos agrícolas que poderiam ser usadas para extrair nanocelulose incluem aqueles obtidos a partir do cultivo das culturas de milho, trigo, arroz, sorgo, cevada, cana-de-açúcar, abacaxi, banana e coco. Estes subprodutos agrícolas ou são queimados, usados para produtos de baixo valor, tais como alimentação animal ou utilizados na produção de biocombustíveis. A natureza renovável dos resíduos de culturas agrícolas e a sua disponibilidade fazem com que se tornem fontes valiosas de nanofibras naturais (REDDY e YANG, 2005). Além disso, quando os subprodutos, como polpas após a extração de suco, são usados como matérias-primas para obtenção de celulose poucas etapas de processamento são necessários (BRUCE et al., 2005). As microfibrilas de celulose provenientes de fibras agrícolas têm a parede celular primária mais distantes do que a parede secundária da madeira, assim na produção da nanocelulose das fibras gasta-se menos energia do que quando se utiliza a madeira (DINAND, 1996).

Os pesquisadores relataram o isolamento de nanopartículas de celulose a partir de diversas fontes não-madeireiras, onde nanopartículas de celulose foram sintetizadas em forma esférica (PU et al, 2007; ZHANG et al. 2007; ZHANG et al. 2008), nanocristais de celulose altamente cristalina obtidos por hidrólise ácida de fibras celulósicas e celulose microfibriladas (MFC), resultante da desintegração da fibras de celulose com alto cisalhamento e forças de impacto (SOUZA et al., 2004; SAMIR et al., 2005; DUFRESNE, 2008). Para este último, uma rede de microfibrilas interligada com as dimensões de 10-100 nm de espessura e vários microns de comprimento são obtidos (CHERIAN et al., 2008; GARDNER et al., 2008). O grau de cristalinidade do CMF ou de microfibrilas de celulose é geralmente baixo, já que as áreas amorfas da celulose permanecem presente (PÄÄKKO et al., 2007).

Nanoestruturas de celulose a partir de resíduos agrícolas como banana, palha de trigo e casca de soja, folha de abacaxi já foram relatados (CHERIAN et al., 2008; ZULUAGA et al., 2009; ALEMDAR e SAIN, 2008; LEÃO et al., 2010). Nanocelulose isoladas de fibra da folha de abacaxi têm características únicas, tais como alta higroscopicidade e formação de uma rede com alto teor de ligações

cruzadas entre as nanofibras e por ter estrutura química simples e não-tóxica, o que é desejado para várias aplicações biomédicas. Em aplicações biomédicas, o *cross-linking* tem a vantagem de não permitir a entrada de agentes tóxicos ou de corpos estranhos, devido à sua nanoestrutura e propriedades únicas, nanocelulose produzida por essa fibra é um candidato natural para numerosas aplicações médicas e da engenharia de tecidos, uma vez que é durável e biocompatível. As fitas não-tecidas destas nanoceluloses se assemelham a estrutura da matriz nativa extracelular, sugerindo que ela poderia funcionar como um *scaffold* para a produção de tecido de muitas construções de engenharia (CHERIAN et al., 2010).

Alguns dos maiores de todos os nanocristais de celulose conhecidos são obtidos a partir de animais do subfilo *Urochordata*, vulgarmente conhecido como tunicados. A celulose reforça proteínas em uma túnica protetora. Os nanocristais podem ser obtidos pelo branqueamento e dissolução da proteína, desintegrando-se a massa de celulose em um homogeneizador, e as partículas são hidrolisadas em ácido sulfúrico. Os nanocristais são como agulhas com largura de  $10 \pm 20$  nm (ELAZZOUZI-HAFRAOUI et al., 2008). Favier et al. (1995) obtiveram excelentes resultados ao produzir compósitos baseados em celulose *whiskers* de tunicato com o copolímero de látex e acrilato pelo processo de *solution casting* ou solução, seguido de evaporação.

Estudos posteriores com outras matrizes têm renovado o interesse em compósitos baseados com microfibrilas de celulose. Apesar de *whiskers* de celulose de tunicato serem de interesse pouco comercial, teve sua importância por demonstrar o potencial de reforço com microfibrilas de celulose de alta relação de aspecto. As larguras são 10-20 nm e a relação de aspecto é tipicamente 70-100 vezes.

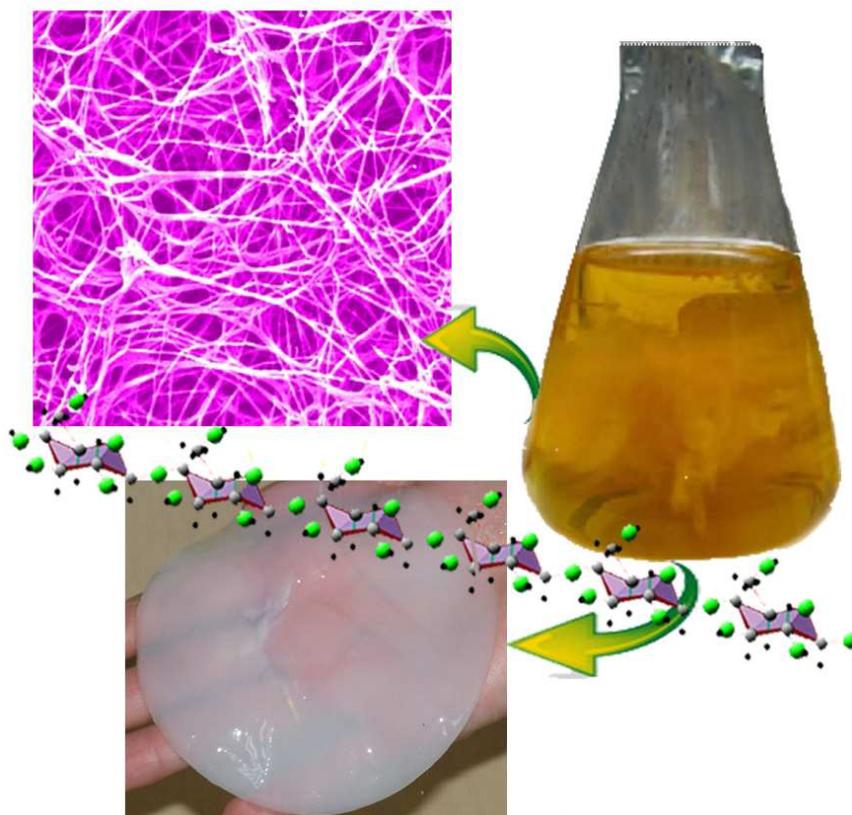
Estudos subseqüentes avaliaram o uso de *whiskers* derivados de diferentes variedades de tunicados (TERECH et al. 1999; ANGLES et al. 2000, 2001; RUIZ et al. 2001; MATHEW e DUFRESNE 2002; DUFRESNE 2003, 2006; SCHROERS et al. 2004; AZIZI et al. 2004; 2006; KIMURA et al. 2005; YUAN et al. 2006; PODSIADLO et al. 2007; VAN DEN BERG et al. 2007).

Algas verdes também podem ser uma fonte de celulose, pois têm como reforço suas paredes celulares com celulose cristalina ou perder, particularmente nanocristais grandes foram encontrados em algas de classe *Chlorophyceae*, nanocristais típicos são 10 nm de largura e 350 nm (HAYASHI et al. 2005).

A celulose também pode ser produzida a partir de algumas bactérias e *Acetobacteria xylinum*, vinagre ou bactérias do ácido acético, são os mais estudados. As bactérias do que a celulose extracelularmente segredo pertence a gêneros *Acetobacter*, *Agrobacterium*, *Alcaligenes*,

*Pseudomonas*, *Rhizobium*, ou *Sarcina* (EL-CESAIED, 2004). O produtor mais eficiente de celulose bacteriana (CB) é *Acetobacter xylinum* ou *Gluconacetobacter xylinus*, uma cepa gram-negativos do ácido acético bactérias produtoras (BROWN, 2004; KLEMM et al., 2006). Celulose bacteriana ou microbiana é um produto extracelular que é excretado no meio de cultura, cuidados especiais na sua produção são necessários para manter a produção ideal. Estas bactérias não são fotossintéticas, mas podem converter glicose em glicerol ou outras substâncias de celulose pura. Uma célula típica só pode converter até 108 moléculas de glicose por hora em celulose. As atividades em uma única célula são numerosas. Cada célula funciona como uma fieira e produz um feixe de fibrilas submicroscópicas buscando-se agregar ao polímero através de uma fileira de poros (IGUCHI et al., 2000). As bactérias produzem uma membrana de celulose pura, que é muito forte em seu estado nunca seca. Ela também tem uma elevada absorção de água.

Há importantes diferenças estruturais entre CB e celulose de plantas, é secretada como uma fita de forma fibrilar (Fig. 6) com menos de 100 nm de largura, que é composto por muitas nanofibrilas muito mais finas de 2-4 nm (BROWN e LABORIE, 2007). Em contraste com os métodos existentes para a obtenção de nanocelulose através de processos mecânico ou químico-mecânico, CB é produzido por bactérias através de biossíntese de celulose com a construção de feixes de microfibrilas.



**FIGURA 6.** Aparência e estrutura da rede de nanofibra de celulose bacteriana de uma cultura estática comum.

A celulose bacteriana (CB) é frequentemente estudada a fim de esclarecer o mecanismo de síntese da celulose. Detalhes dos mecanismos de biopolimerização e cristalização simultânea em longas fileiras paralelas de longas cadeias das microfibrilas são muito bem entendidas. Como um exemplo da natureza de tais estudos, foi demonstrado os efeitos da pectina e médias xilana na morfologia dos cristalitos (TOKOH et al., 2002).

Feixes nanofibrilas de celulose bacteriana formam uma rede mais similar a teia de aranha e promove excelentes propriedades intrínsecas, devido à sua alta cristalinidade (até 84-89%), incluindo um módulo elástico relatados de 78 GPa, que é maior do que geralmente encontrados para fibras naturais em macro-escala e é da mesma ordem que o módulo de Young de fibras de vidro (70 GPa) (CZAJA et al., 2004; GUHADOS et al., 2005; MOHANTY et al., 2000; JUNTARO et al., 2007).. Além disso, a CB é produzida como uma membrana de celulose altamente hidratada e relativamente pura e portanto, nenhum tratamento químico sendo necessários para remover a lignina e hemicelulose, como é o caso da fabricação de celulose a partir da madeira (BARUD et al., 2008; WAN et al., 2006).

Pesquisadores estudaram o potencial da CB como reforço em nanocompósitos. Nogi e Yano (2008) conseguiram depositar uma camada de eletroluminescente sobre esses nanocompósitos transparentes a base de CB, como mostrado na Figura 7. No entanto, estes nanocompósitos, apesar do CTE suficientemente baixo, cerca de 60% (70 GPa) do módulo de Young exigidos nas nanofibras de celulose, no caso 138 GPa, resultaram em nanocompósitos a base de CB com um módulo de Young da ordem de 21 GPa (NISHINO et al., 2005). Eles também desenvolveram nanocompósitos transparentes a base de CB (Fig. 8) Suas propriedades como ser dobrável e alta estabilidade térmica são alcançadas através do reforço de uma resina.

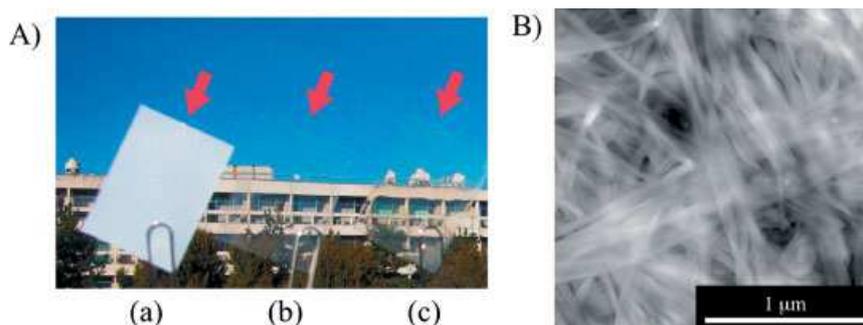


**FIGURA 7.** Luminescência de um dispositivo de OLED produzido por um nanocomposito transparente a base de celulose bacteriana (NOGI e YANO, 2008).



**FIGURA 8.** Nanocompósito flexível transparente reforçado com nanofibras de celulose bacteriana. Reproduzida com permissão de Nogi e Yano (2008).

A rede formada com as nanofibras bacterianas apresentaram características muito promissoras como um material de reforço para compósitos ótico- funcionais, Fig.9, (YANO et al., 2005). Eles relataram que, devido ao efeito de tamanho, a rede nanofibrosa em uma variedade de resinas levou a uma perda muito pequena de transparência da resina original, mesmo com um alto teor de fibras e oferecendo maior resistência mecânica e térmica significativamente menor coeficiente de expansão.



**Figura 9.** A) Aparência de um filme de CB com  $65\mu\text{m}$  de espessura: a) sem adição de resina; b) com resina acrílica, c) com resina epóxi e B) Imagem em um AFM de um filme CB /resina epóxi. Reproduzida com permissão de Yano et al. (2005).

Sanchavanakit et al. (2006) relataram as respostas dos tecidos de pele humana com filmes de celulose bacteriana (CB). Os resultados sugerem que o filme CB pode estimular o crescimento

celular e por um mecanismo biológico, onde o filme CB facilita a cicatrização. Portanto, o filme de CB mantém um grande potencial para aplicação terapêutica. A celulose bacteriana pode ser aplicada como material de reposição a longo prazo do tecido mole (WAN et al., 2007; JUNTARO, et al. 2008 ; EL-CESAIED et al., 2004 ; GRANDE et al., 2008; SHODA e SUGANO, 2005).

#### **4.7. Isolamento de nanocelulose**

O principal processo para o isolamento de nanocelulose a partir de fibras de celulose é baseado na hidrólise ácida. As regiões amorfas ou não-cristalinas são preferencialmente hidrolisadas enquanto que as regiões cristalinas que têm uma maior resistência ao ataque ácido permanecem intactas (ANGLES e DUFRESNE, 2001; RUIZ et al., 2000). Assim, após um tratamento ácido que hidrolisa a celulose (levando à remoção dos defeitos das microfibrilas), são produzidos nanocristais de celulose “agulha” que possuem uma morfologia e cristalinidade semelhantes às fibras de celulose original. A ocorrência da clivagem ácida é atribuída a diferenças na cinética de hidrólise entre regiões amorfas e cristalinas. Em geral, a hidrólise ácida da celulose natural induz a uma rápida diminuição do seu grau de polimerização (GP) e diminui muito mais lentamente durante a hidrólise prolongada (HÅKANSSON e AHLGREN, 2005; YACHI et al., 1983). No entanto, uma ampla distribuição de GP é normalmente observada para diferentes fontes de celulose, quando expostas aos mesmos ataques ácidos.

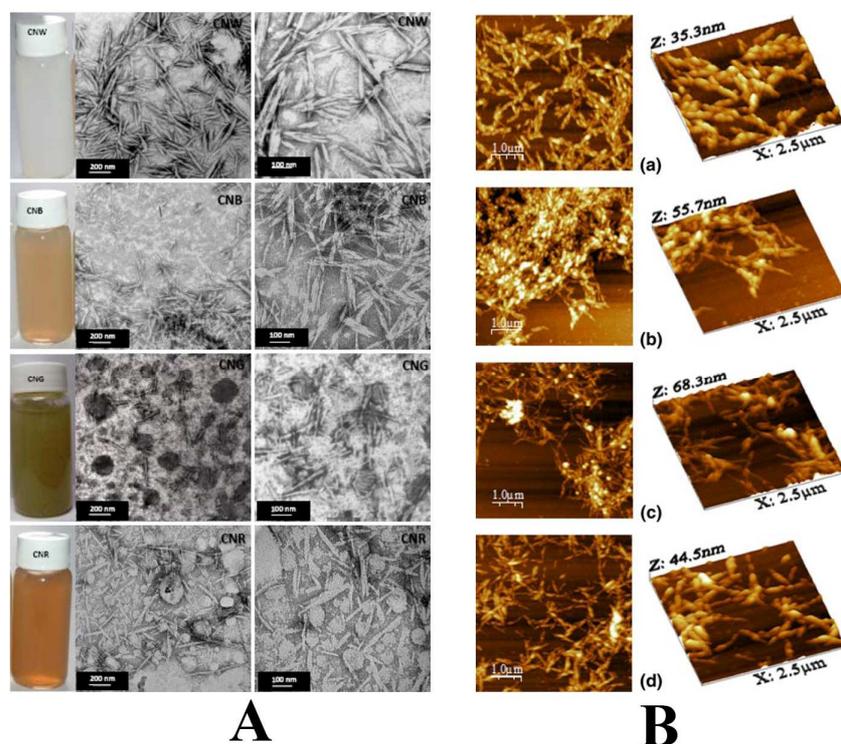
Procedimentos típicos empregados atualmente para a produção de nanocelulose consistem em submeter o material celulósico à hidrólises ácidas fortes sob condições estritamente controladas de temperatura de agitação e tempo. A natureza do ácido e a relação de fibras/ácido também são parâmetros importantes que afetam a preparação de nanocelulose, a suspensão resultante é posteriormente lavada com água e removida com centrifugações sucessivas. Diálise contra água destilada é então realizada para remover todas as moléculas de ácido livre da dispersão. Medidas adicionais, como filtração, centrifugação diferencial, ou ultra-centrifugação também têm sido utilizados (ELAZZOUI-HAFRAOUI et al. 2008; BAI et al., 2009; DE SOUZA LIMA e BORSALI, 2002)

A hidrólise ácida tem sido utilizada com eficiência na obtenção de nanowhiskers de diferentes origens de fibras celulósicas, a maioria das fontes comuns incluem, entre outros, fibras de celulose de algodão, rami, cânhamo, linho, sisal, palha de trigo, a palma, polpas branqueadas de madeiras

de coníferas e folhosas, algodão, beterraba, celulose bacteriana e tunicados e têm sido amplamente utilizados os ácidos clorídrico, sulfúrico, fosfórico e bromídrico também foram notificados para tais fins. (DONG et al.,1998; ARAKI et al., 2000; HABIBI (2008a,b); CAO et al., 2008a; CAO et al., 2007; SIQUEIRA et al., 2009; HELBERT et al., 1996; BENDAHOU et al., 2009; BONDESON et al., 2006; PRANGER e TANNENBAUM, 2008; CAPADONA et al., 2009 ; AZIZI et al., 2004; HIRAI et al., 2009; KOSHIZAWA et al., 2009; FILPPONEN et al., 2009)

No caso da nanocelulose ser preparada por hidrólise em ácido clorídrico, a sua capacidade de dispersar é limitado e suas suspensões aquosas tendem a flocular (ARAKI et al., 1998). Por outro lado, quando o ácido sulfúrico é usado como um agente de hidrólise, o qual reage com os grupos hidroxila superficiais da celulose para produzir ésteres (REVOL et al., 1992). No entanto, a introdução de grupos sulfato compromete a termoestabilidade dos nanocristais (ROMAN e WINTER, 2004). Além disso, diferenças no comportamento reológico foram mostradas entre suspensões sustentadas a partir de hidrólise com ácido sulfúrico e os obtidos a partir do ácido hidroclorídrico.

A Figura 10 mostra imagens de nanofibras de celulose extraídas de fibras de algodão branco e coloridos naturalmente por tratamento com ácido sulfúrico. De fato, a suspensão de ácido sulfúrico tratados não mostrou variação na viscosidade, enquanto que a suspensões tratadas com ácido clorídrico apresentaram comportamento tixotrópico em contrações acima de 0,5% (w / v) e comportamento anti-tixotrópico em concentrações abaixo de 0,3 % (TEIXEIRA et al. 2010). Pós-tratamento de nanoceluloses geradas por hidrólise de ácido clorídrico com o ácido sulfúrico tem sido estudadas por introduzir, de forma controlada sulfatos em suas superfícies, nanocelulose gerada a partir da hidrólise com ácido clorídrico a partir de solução com ácido sulfúrico tinha o mesmo tamanho das partículas idênticas às obtidas diretamente a partir da hidrólise de ácido sulfúrico, no entanto, a densidade de carga da superfície pode ser ajustada aos valores obtidos pela hidrólise com ácido sulfúrico (ARAKI et al., 2000; 1999). Com relação à morfologia das partículas, uma combinação de ambos ácidos, sulfúrico e hidroclorídrico, durante as etapas de hidrólise parece gerar nanocelulose esférica em vez de nanocristais no formato agulha, quando realizadas sob tratamento ultrasônico (WANG et al., 2008). Estas nanoceluloses esféricas demonstraram melhor estabilidade térmica, principalmente porque elas possuem menos grupos sulfatos em suas superfícies (WANG et al., 2007). A concentração de ácido sulfúrico em reações de hidrólise para a obtenção da nanocelulose não varia muito de um valor típico de concentração 65% (v/v), porém, a temperatura pode variar desde a temperatura ambiente até 70 ° C e o tempo de hidrólise correspondente podem variar de 30 minutos a mais de 12 h, dependendo da temperatura.



**FIGURA 10.** Suspensões de nanofibras de celulose (à esquerda) e (A) Micrografias de Transmissão eletrônica de nanofibras (em duas magnificações), (B) Micrografias de Força Atômica de nanofibras extraídas de fibras de algodão brancas e coloridas naturalmente por tratamento com ácido sulfúrico (TEIXEIRA et al., 2010).

Bondenson et al. (2006) investigaram a otimização das condições de hidrólise por um delineamento experimental fatorial das concentrações de celulose microcristalina e ácido sulfúrico, o tempo de hidrólise, a temperatura e o tempo de tratamento no ultra-som. As respostas medidas foram a média do tamanho das partículas de celulose e o rendimento da reação. Os autores demonstraram que, com uma concentração de ácido sulfúrico de 63,5% (w / w) durante um período de aproximadamente 2 h, foi possível obter nanocelulose com um comprimento entre 200 e 400 nm e uma largura inferior a 10 nm com um rendimento de 30% (com base no peso inicial). O aumento do tempo de hidrólise induziu uma diminuição no comprimento dos nanocristais e um aumento na carga de superfície. O tempo de reação e relação ácido/polpa em nanocristais obtidos por ácido sulfúrico no processo de hidrólise da fibra longa branqueada (abeto negro, *Picea mariana*), foi relatado que as nanopartículas de menor tamanho foram produzidas com maior tempo de reação de hidrólise (BECK-CANDANEDO et al., 2005)

Recentemente, Elazzouzi-Hafraoui et al. (2008) estudaram o tamanho das cadeias de nanocelulose resultantes da hidrólise com ácido sulfúrico de algodão tratadas com 65% de ácido sulfúrico durante 30 minutos em diferentes altas temperaturas, variando de 45 a 72 °C. Ao aumentar a temperatura, eles demonstraram que cristais menores foram obtidos, entretanto, nenhuma influência clara sobre a largura do cristal foi revelada.

As propriedades geométricas das estruturas da nanocelulose (forma, comprimento e diâmetro) dependem, principalmente, da origem da celulose e do processo de extração (hidrólise ácida, cisalhamento e homogeneização de alta pressão, biossíntese por bactérias ou *nanoelectrospinning*). Diversas fontes de celulose têm sido usadas para obter celulose nanoestruturas, não necessariamente em forma de agulha, que têm alta cristalinidade. Recentemente, as nanopartículas de celulose também foram sintetizadas em forma esférica. (ANGLE'S e DUFRESNE, 2000; GARCIA et al., 2006; MORÁN et al., 2008; ZULUAGA et al., 2007; JANARDHAN et al., 2006).

#### **4.8 Compósitos à Base de Nanocelulose**

Nanocristais de celulose têm significativamente atraído atenção nos últimos anos como um potencial de reforço em diferentes polímeros. Grunert e Winter (2002), por exemplo, relataram pesquisas utilizando nanocristais de celulose obtidas por hidrólise ácida das fibras de celulose, onde foram produzidos posteriormente nanocompósitos, obteve-se um módulo de 138 GPa para a fase cristalina e uma área de várias centenas de  $\text{m}^2 / \text{g}$  nos nanocristais. A única restrição sobre o uso dos cristais de nanocelulose como reforço é principalmente com matrizes termoplásticas, por ser tipicamente hidrofóbica.

Wang e Sain (2007) observaram que a utilização de uma emulsão aquosa de oligômero etileno-acrílico pode melhorar a compatibilidade e a dispersão das nanofibras proveniente de fontes lignocelulósicas em polímeros não-polares, como PP, PE.

Estudos desenvolvidos por Seydibeyoglu e Oksman (2008) sobre compósitos contendo poliuretano e microfibrilas de celulose com a adição de 16,5% das nanofibras de celulose, levaram a um aumento de cerca de 500% na resistência, e aumento de 3000% no módulo de armazenamento demonstrando um aumento significativo nas propriedades mecânicas da matriz polimérica.

Outros tratamentos têm sido utilizados para alcançar a dispersão das nanofibras e nanocristais em outros solventes além da água com o uso de surfactante e polietileno glicol *graftizado*. Entretanto, há o lado negativo em se utilizar cristais de celulose modificados, visto que os mesmos, em geral, apresentam menor efeito reforçante que o reforço produzido por cristais não modificados (PETERSSON et al., 2007).

Nanocelulose têm atraído um grande interesse no campo de nanocompósitos devido às suas propriedades intrínsecas, como as dimensões nanoescala, elevada área superficial, morfologia única, de baixa densidade (que é estimada em  $1,61 \text{ g/cm}^3$ , para celulose pura cristalina) e resistência mecânica. Além disso, eles são facilmente modificados quimicamente, prontamente disponíveis, renováveis e biodegradáveis.

Nakagaito e Yano (2004) impregnaram celulose microfibriladas provenientes do processo Kraft com resina de fenol-formaldeído e, em seguida, o material resultante foi comprimido sob alta pressão para produzir nanocompósitos de celulose com alta resistência. Hayashi e Shimo (2006) relataram o uso da MFC em resinas fenólicas para a preparação de porta-luvas de automóveis. Nogi e Yano (2008) produziram filmes nanocompósitos transparente dobrável e dúctil através da combinação de resina de acrílico transparente de baixo módulo de Young com 5% em peso de baixo de celulose bacteriana e alto módulo de armazenamento. Os mesmos pesquisadores relataram que filmes de nanofibras de celulose transparente preparados a partir de CMF e revestidos com resina acrílica têm um módulo de 7,2-13 GPa (NOGI e YANO, 2009; NOGI et al., 2009).

Nogi et al. (2005, 2006a, 2006b) obtiveram compósitos transparentes, reforçando várias resinas acrílicas com CB em cargas de até 70% em peso. Bruce et al. prepararam compósitos preparados com base de MFC de raiz sueca e resinas diferentes, incluindo quatro tipos de acrílico e dois tipos de resinas epóxi. Dalmas et al. dispersaram nanofibrilas de celulose a partir de polpa de beterraba, no mesmo látex de acrilato de poli (estireno-co-butílico). Em um estudo realizado por Malainine et al. nanocompósitos foram preparados por vazamento de solução de uma suspensão aquosa de microfibrilas de celulose obtidos a partir de *Opuntia*, *Ficus indica* (ou seja, hastes modificadas) e um látex de acrilato de poli (estireno-co-butílico). Seydibeyoglu e Oksman, prepararam compósitos de nanofibras de celulose com PU através de um filme e não esteiras de fibrilas de celulose foram empilhadas e moldadas por compressão. Auad et al. reportaram MFC que foi utilizada para reforçar polímeros com memória de forma (SMP's) e são capazes de fixar uma forma transitória de recuperar as suas dimensões originais através da aplicação de um estímulo externo (TOBUSHI et al., 1996ab).

Hassan e Peppas (2000) trabalharam com álcool polivinílico (PVA) e nanocelulose que atua como um candidato ideal para aplicações biomédicas, incluindo a reconstrução de tecidos e de substituição celular e entrega de medicamentos, materiais macios de lentes de contato e ataduras para cobertura de feridas em vítimas com queimaduras. Leitner et al. (2007), também prepararam nanocompósitos de PVA com uma gama de diferentes proporções de nanocelulose (00-90% em peso). Com um teor de celulose de 50% em peso, o módulo de Young de PVA aumentou por um fator 20 e resistência à tração aumentou por um fator de 3,5. Bhatnagar e Sain (2005) relataram misturas contendo nanofibras de celulose a 10% obtidas a partir de várias fontes, tais como fibras de xilema de linho, cânhamo e 90% de álcool polivinílico foi usado para fazer material compósito reforçado com nanofibras por um processo de evaporação (*solution casting*). Nanofibras de soja baseada em filmes de PVA reforçadas foi relatado por Wang e Sain (2007ab), e Zimmermann et al. (2004) dispersaram celulose microfibrilada (CMF) e PVA na produção do nanocompósitos (teor de CMF de 20% em peso) com até três vezes maior módulo elástico e até cinco vezes maior na força de tração quando comparado com o polímero de referência. Nanocompósitos a base de celulose bacteriana / Poli (óxido de etileno) foi estudada por Brown e Laborie (2007). Ao adaptarem a composição e a morfologia dos nanocompósitos CB-PEO, levantaram a hipótese de que propriedades físicas, térmicas e mecânicas podem ser ajustadas. Poly (óxido de etileno) é um polímero altamente biocompatível, biodegradável, hidrofílico e flexível, que reconhecem muitas diferentes aplicações na entrega de drogas, mucoadesiva, dispersantes, surfactantes, hidrogéis, solvente de eletrólito em células de polímero de lítio, floculação e agentes de controle de reologia.

Cheng et al. (2007) estudaram compósitos de PP em esteiras filtradas de celulose regenerada (Lyocell), agregados de fibrilas e fibras de PP usando moldagem por compressão. Okubo et al. (2005, 2008) estudaram nanocelulose com PLA e relataram uma técnica eficaz para melhorar as propriedades mecânicas de compósitos de fibra de PLA e MFC de bambu adicionando até 20% em peso. Mathew et al. (2006) relataram dispersões não uniformes de cargas de celulose em nanocompósitos de matriz de PLA com 5% de peso de celulose e *nanowhiskers* e MFC foram preparadas numa extrusora rosca dupla. Fabricação de nanocompósitos MFC / PLA com base em um processo de fabricação de papel, tem sido apresentado como um método em prática industrialmente. Wang e Sain (2007) utilizaram nanofibras de celulose quimicamente extraídas do cânhamo para preparar nanocompósitos de PHB e PLA. Suryanegara et al. (2009) demonstraram que a cristalização do PLA aumenta o módulo de

armazenamento, bem como a força e módulo de Young de nanocompósitos PLA / MFC sem uma redução significativa na tensão na ruptura.

Lönnberg et al. (2008) relataram que celulose CMF foi enxertada com êxito em diferentes pesos moleculares, em poli (ε-caprolactona), a fim de melhorar a compatibilidade com uma matriz de PCL. Siqueira et al. (2009) estudaram isocianato N-octadecil aplicado como um agente de enxerto para modificar a superfície de dois tipos de nanocargas de celulose. Neste estudo, o reforço da capacidade de *nanowhiskers* e CMF na matriz de PCL foi comparado. Wågberg et al. (2008), por exemplo, prepararam com êxito multicamadas de polyelec-eletrólito (PEM), através da combinação de diferentes tipos de compósitos com eletrólitos e CMF carboxiladas. Assim nanocelulose foi incorporada em uma ampla gama de matrizes poliméricas, incluindo polissiloxanos, polisulfonatos, caprolactona (poli) látex acrilato estirenobutil, poli (oxietileno), poli (acrilato estireno-butil) (poli (S-co-Bua)) , o acetato de celulose butirato, carboximetilcelulose, poli (álcool vinílico), poli (acetato de vinila), poli (etileno acetato de vinila) (EVA), epóxidos, polietileno, polipropileno, cloreto de polivinila, poliuretano (CAO et al., 2009; AZIZI et al., 2005; GRUNNERT e WINTER, 2002; CHAZEAU et al., 2000). Sua incorporação em biopolímeros, tais como polímeros à base de amido, a proteína de soja, a quitosana, ou celulose regenerada, como biopolímero ácido poliláctico), poli (hidroxi octanoato) e polihidroxibutiratos também têm sido relatadas (LU et al., 2006; WANG et al., 2006; LI et al., 2009; QI et al., 2009; BONDESON et al., 2006b).

#### **4.9 Nanocompósito a Partir da Fibra de Curauá**

Segundo, Leão et al. (2009) a fibra de curauá, também conhecida como *Ananas erectifolius*, foi identificada como uma excelente produtora de fibra entre as plantas nativas do Brasil por conter uma grande quantidade de celulose em torno de 70% e baixo teor de lignina, o que a identifica com um grande potencial no fornecimento de nanofibras de celulose, conseqüentemente. Outra das mais impressionantes propriedades do curauá é o seu índice de finura (denier), o que leva portanto à produção de compósitos com excelentes propriedades mecânicas (LEÃO et al., 2005).

A fibra de curauá foi utilizada anteriormente na produção de nanocompósitos, mas como matriz polimérica onde foram dispersas nanopartículas de polianilina com o preparo *in situ* das nanopartículas na presença das fibras, a produção desse compósito teve o objetivo de aumentar a

condutividade elétrica das fibras e o resultado foi realmente significativo, em torno de 2.500 vezes. (SOUZA JR. et al., 2009).

Pela primeira vez na literatura, a fibra de curauá foi escolhida como matéria-prima para o preparo de nanofibras, não só devido às suas propriedades mecânicas, mas por ser uma fibra inovadora na produção de nanocompósitos. Neste trabalho, os estudos preliminares foram realizados a fim de demonstrar o efeito de reforço das nanofibras, mostrar sua capacidade produtiva com alto rendimento devido ao alto teor de celulose e caracterizar a nanofibra ou nanocelulose, mostrando sua potencialidade como reforço nos compósitos preparados na matriz de álcool polivinílico.

A separação de nanofibras a partir de matérias-primas naturais e as técnicas de processamento têm se limitado a escala de laboratório, onde diferentes tecnologias têm sido aplicadas na sua obtenção, logo há muito que ser realizado para tornar este produto industrializado e torná-lo comercializável em larga escala, (WANG et al., 2007).

A fim de produzir um compósito biodegradável, a matriz polimérica escolhida foi o álcool polivinílico (PVA), por ser um polímero solúvel em água pode produzir o filme nanocompósito por *Solution Casting* ou solução de moldagem (HUBBE et al., 2008). Essa característica de higroscopia o torna compatível com as nanofibras por estas também serem solúveis em água, ou seja, higroscópicas.

O filme de PVA tem excelente capacidade de formação e excelentes propriedades óticas, sua natureza hidrofílica pode aumentar a compatibilidade interfacial entre a fibra celulósica e a matriz polimérica. A aplicação de nanofibras de celulose com PVA encontra aplicação na área de produtos farmacêuticos, medicina, alimentício, etc.

O uso da nanocelulose extraída a partir de fibras de curauá foi estudado identificando-se o potencial de aplicação para o desenvolvimento do nanocompósitos para obtenção no aumento da tensão. Yano et al. (2005) têm publicado vários trabalhos sobre as propriedades óticas de celulose de madeira em várias matrizes, incluindo PVA, resina acrílica, dimetacrilato dimetanol triclodecildimetanoldiacrilato (TCDDMA), visando à utilização nanocelulose como agente de reforço para resinas opticamente transparente, que são de interesse significativo para a indústria optoeletrônica. As aplicações potenciais do filme obtido não foi objetiva sobre este papel, mas apenas mostrar o uso de fibras de curauá como agente de reforço para a matriz de PVA, (IWAMOTO, 2005; IWAMOTO et al., 2008).

#### 4.10 Álcool Polivinílico (PVA)

O álcool polivinílico é o principal polímero sintético solúvel em água produzido no mundo (RAMARAJ, 2007). A principal matéria-prima utilizada na fabricação de álcool polivinílico é o monômero acetato de vinila e é produzido pela polimerização do acetato de vinila seguido por uma hidrólise parcial. O processo de hidrólise é baseado na substituição parcial do grupo éster de acetato de vinila pelo grupo hidroxila, e é concluído na presença de hidróxido de sódio aquoso. Após a adição gradual do agente aquoso de saponificação, o álcool polivinílico é precipitado, lavado e seco. O grau de hidrólise é determinado pelo tempo em que a reação de saponificação é interrompida.

Devido a esse fato, as características químicas desses polímeros, por exemplo, a reatividade dos numerosos grupos hidroxila depende fortemente do conteúdo residual do grupo acetil ou do grau de hidrólise. Na prática, o grau de hidrólise pode ser considerado como copolímeros de álcool vinílico e acetato de vinila. Na faixa de cerca de 97-100% mol (ou totalmente hidrolisado) a relação entre o grau de hidrólise e propriedades dos polímeros resultantes produz diferenças muito claras na propriedade abrindo o caminho de usá-los em um vasto campo de aplicações, entre os quais os nanocompósitos de matriz biodegradável.

Há uma grande variedade de nanocompósitos preparados usando PVA como matriz e nanoreforços como camadas de silicato, sílica, nanopartículas de sulfureto de cádmio e nanotubos de carbono. Os métodos de preparação são geralmente por solução *casting* ou polimerização *in situ*. Como a maioria das nanocargas atuais utilizadas para preparar nanocompósitos é inorgânica, a capacidade de processamento, biocompatibilidade e biodegradabilidade são muito mais limitadas do que os naturalmente orgânicos.

Nanocompósitos foram preparados por solução *casting* de várias matrizes e nanoreforços no meio aquoso (HELBERT et al., 1996). Sriupayo et al. (2005) prepararam e caracterizaram filmes nanocompósitos de PVA reforçado com *whiskers* de quitina e obtiveram melhoria da estabilidade térmica, resistência à tração e resistência à água. A presença dos *whiskers* diminuiu o alongamento na ruptura e não teve qualquer efeito sobre a cristalinidade da matriz de PVA. Kvien e Oksman (2007) produziram nanocompósitos reforçados unidirecionalmente pela orientação de *whiskers*

de celulose em PVA e obtiveram melhoras significativas nas propriedades mecânicas quando comparados com os filmes sem *whiskers* e sem a orientação.

## 5 OBJETIVOS

O foco deste trabalho foi o de produzir nanofibras de celulose a partir da fibra de Curauá proveniente da região nordeste do Brasil, por um processo químico-mecânico que fosse o menos poluente possível, o processo mecânico consistiu da obtenção das fibras por decorticação e os processos químicos envolveram a polpação e branqueamento, seguido do uso de tratamento mecânico na obtenção das nanofibras. O segundo objetivo foi o de provar a capacidade de reforço das nanofibras obtidas em compósitos, através de ganhos significativos nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos quando comparados ao polímero puro.

Em virtude das dificuldades de produção de compósitos em matrizes poliolefinicas optou-se por uma resina que tivesse afinidade com a celulose, o que devido ao caráter hidrofílico, o PVA preencheu esse requisito e assim pôde-se avaliar a capacidade de reforço das nanofibras para os diferentes compósitos produzidos.

## **6 MATERIAL E MÉTODOS**

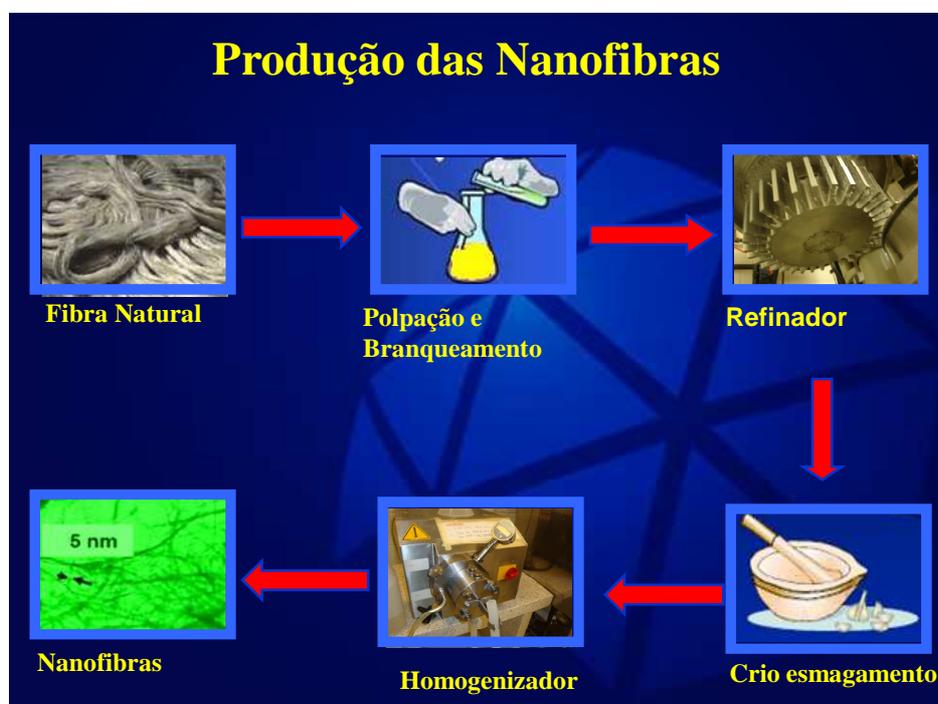
### **6.1 Materiais**

As fibras de curauá foram fornecidas pela empresa Pematec Triangel, localizada na cidade de Santarém, estado do Pará, Brasil (Fig. 11). As fibras foram extraídas das folhas, utilizando um equipamento de decorticação tradicional, largamente utilizado na extração longitudinal das fibras de sisal, curauá e outras fibras de folhas. Após as fibras serem extraídas das folhas, elas foram secas em condição ambiente, limpas mecanicamente por um processo manual de batimento e após esse procedimento estavam prontas para o processo químico e mecânico de obtenção das nanofibras.



**FIGURA 11.** Fibras extraídas das folhas de Curauá.

A metodologia de produção das nanofibras segue o procedimento descrito na Figura 12, onde o fluxograma do processo por ser observado. Esse fluxograma resumido é melhor descrito em outros itens do presente trabalho.



**FIGURA 12.** Fluxograma de produção das nanofibras

O álcool polivinílico (PVA) tipo Celvol 165SF foi fornecido pela empresa Celanese Chemicals, do Canadá. O Celvol álcool polivinílico 165SF tem 99% das partículas menor que o mesh 120 Celvol álcool polivinílico. Quando misturado com a polpa de fibras, o Celvol 165SF aumenta seu tamanho em cerca de três vezes o seu tamanho original, mas não solubiliza.

## 6.2 Pré-Tratamento de Fibras de Curauá

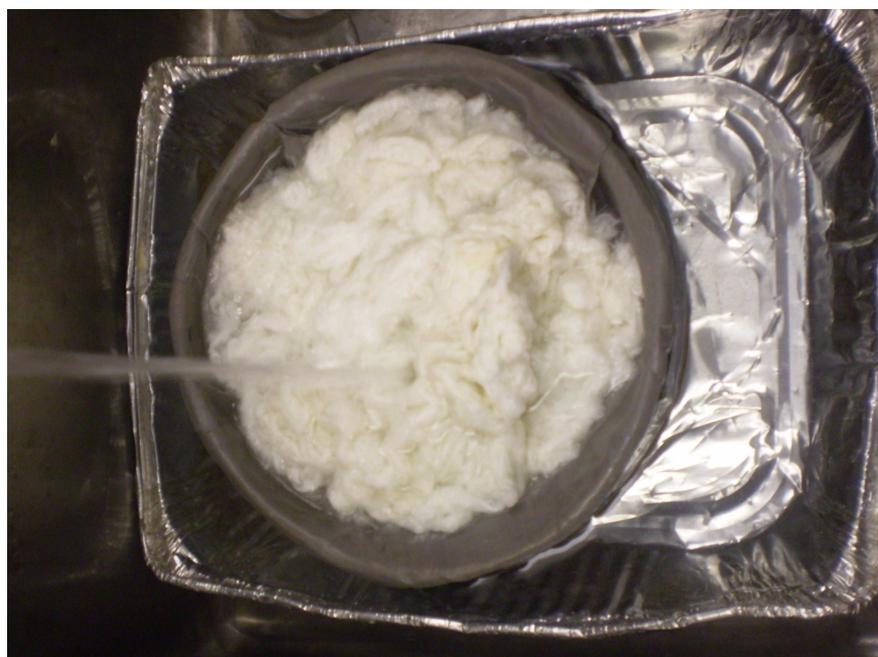
Os feixes de fibras foram cortados em cerca de 3 cm de comprimento (Fig.13) e lavados em água por várias vezes. Em seguida, as fibras foram imersas em água destilada no ponto de fervura e deixadas esfriando por 24 h. Processo de polpação foi realizado a fim de remover a lignina e hemiceluloses presente. As fibras foram tratadas com solução de NaOH a 17% (m/v), na proporção de 10:1 (solução:fibras) durante 3 h a 80 ° C, sob agitação contínua. Após esse período, a solução de NaOH foi removida e as fibras foram lavadas com água deionizada até atingir o pH 7.



**FIGURA 13.** As fibras das folhas de curauá cortadas em 3 cm.

O processo de branqueamento é semelhante ao descrito por Jonoobi et al. (2008), que foi realizado duas vezes com o objetivo de remover toda a lignina remanescente. Para o primeiro

branqueamento, foi preparada solução de 0,3% de ácido acético e adicionado acido até atingir o pH a 3,5. O sal  $\text{NaClO}_2$  foi adicionado até que a concentração final atingisse 2% (m/v) na solução contendo as fibras, em seguida a solução juntamente com as fibras foi levada ao aquecimento de 78 °C, aproximadamente, agitando-se continuamente por 3 h. O segundo processo de branqueamento foi realizado utilizando o mesmo sal  $\text{NaClO}_2$ , até atingir o pH 3,3 e a mesma concentração de 0,3% ácido acético. Este tratamento foi realizado por 3 h a uma temperatura de 78 ° C, sob agitação, e as fibras foram lavadas novamente com água deionizada para a remoção dos reagentes utilizados até atingir o pH de 6,5. Na figura abaixo pode-se averiguar a polpa branqueada obtida (Fig.14).



**FIGURA 14.** Polpa fibrosa de curauá branqueada

### 6.3 Produção de Nanofibras

Vários processos mecânicos foram utilizados para reduzir o tamanho das fibras até a escala nanométrica. As fibras de curauá tratadas quimicamente foram trituradas em um refinador por 3 vezes a 8.000 rpm e posteriormente foram desintegradas em um desintegrador Reghmed por 15 minutos utilizando água como veículo. Pequenos colchões de fibras ainda úmidas foram feitas a partir da suspensão de fibras contendo 24 g de polpa seca. Essa “manta” foi colocada em um segundo refinador

destinado a quebrar as cadeias das fibras até atingir os 100.000 rpm e obter um pó como o obtido na Figura15. Em seguida, a polpa foi refinada por um processo manual de trituração com almofariz e pistilo na presença de nitrogênio líquido conforme Alemdar e Sain, 2008, onde devido ao congelamento da celulose, partes das células vegetais formam cristais e ao sofrer a maceração consegue-se expor as cadeias de celulose (Fig. 16).



**FIGURA 15.** Polpa da fibra refinada.



**FIGURA 16.** Trituração com nitrogênio líquido.

O pó resultante foi colocado novamente no desintegrador com 2 litros de água por 15 minutos, com o objetivo de soltar as fibras e cadeias que pudessem estar aglomeradas. Em seguida essa suspensão foi filtrada em 300. O material filtrado, ou seja, o que percolou pelo filtro foi levado a um homogenizador sob alta pressão, acima de 400 bares, por 80 vezes. A suspensão obtida esta ilustrada na Figura 17.



**FIGURA 17.** Suspensão de nanofibras de Curauá.

#### **6.4 Preparação de Filmes de Nanofibras e dos Nanocompósitos**

A fim de preparar o filme com nanofibras, a suspensão foi filtrada em 0,1  $\mu\text{m}$  com o objetivo de retirar toda a água restante. O material retido foi colocado no meio de folhas de papel absorvente, pressionado em 50 bares e deixou-se secar à temperatura ambiente por 24 horas.

O álcool polivinílico - PVA foi dissolvido em 150 mL de água deionizada e misturado com a suspensão de nanofibras por 3 horas em condições de baixo aquecimento para promover uma melhor mistura e total dissolução do polímero. A concentração em massa de nanofibras de curauá foi de 4 e 5% em peso em relação à quantidade de PVA, sendo que imediatamente após a suspensão estava homogênea. Em seguida, o processo por solução *casting*, também conhecido como solução/evaporação, foi realizado visando preparar o filme compósito, sendo processado por 48 h em uma fôrma de *teflon* mantido a temperatura ambiente até que o filme estivesse totalmente seco (Fig. 18).

Filme do polímero PVA 100 % também foi produzido para melhor compreensão da capacidade de reforço das nanofibras com o filme compósito de PVA, a metodologia seguida foi a mesma seguida para o compósito onde o polímero foi dissolvida em água por 3 horas a um aquecimento brando, até obtenção de uma solução homogênea, onde posteriormente o filme foi seco à temperatura ambiente sobre uma superfície de *teflon* por 48 h.



**FIGURA 18.** Preparo do filme de PVA e Compósito por *Solution Casting*.

## 6.5 Caracterização

As análises descritas a seguir foram realizadas com as fibras originais antes de qualquer tratamento, ou seja, logo após a extração das folhas de curauá:

1. A caracterização química de lignina, hemicelulose e holocelulose foi feita de acordo com a Norma TAPPI, seguindo os métodos de ensaio T203, T204, T222, T249 e T235 em triplicata.
2. As fibras foram analisadas para compreender a sua morfologia utilizando-se de imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura no equipamento Shimadzu SSX-550.
3. O desempenho das fibras individuais foi avaliado seguindo a norma ASTM D3822 – Ensaio de Tração de uma Única Fibra Têxtil.
4. O cálculo da média de diâmetros de cada fibra única corresponde a uma média de dez medidas ao longo do comprimento de cada fibra. As medidas foram feitas após o processamento das imagens das fibras em um microscópio de Hyperion Bruker Optics (E.U.A.), coletadas com zoom ocular de 4 X, essa medida de diâmetro foi determinada com o objetivo de caracterizar as fibras no início do processo de obtenção das nanofibras.

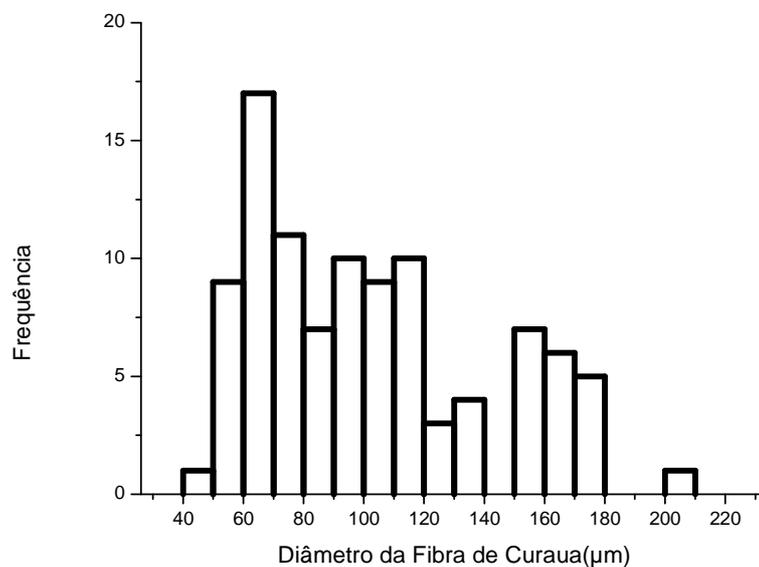
As nanofibras foram caracterizadas por:

5. As imagens para análise das nanofibras foram obtidas no Microscópio Eletrônico de Varredura Ambiental, a fim de caracterizá-las morfológicamente, quanto à sua dispersão na solução, quanto aos seus diâmetros, comprimentos e conseqüente razão de aspecto.
6. Os diâmetros foram medidos utilizando o programa MatLab.
7. Os filmes de nanofibras, álcool polivinílico puro e nanocompósitos de PVA e nanofibras de celulose produzidos foram avaliados quanto ao seu desempenho mecânico seguindo a norma ASTM D638 (ensaios de tração de plásticos), onde a espessura de todas as amostras foram medidas com um paquímetro e inseridas no software durante o ensaio. Cada material produzido foi testado com seis amostras.

## **7 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

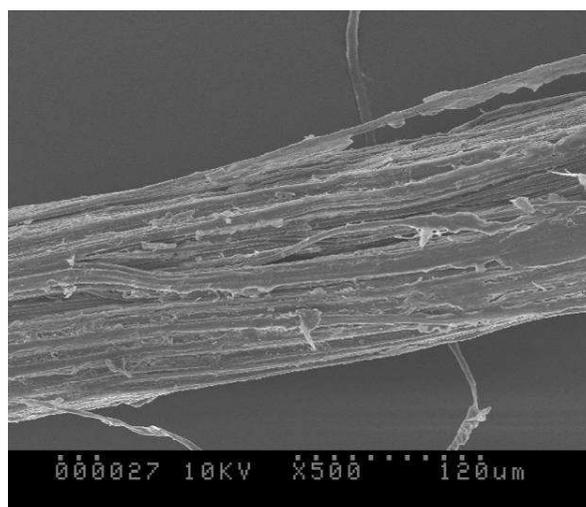
### **7.1 Caracterizações das Fibras de Curauá**

Na Figura 19 é apresentada a distribuição de frequências do diâmetro das fibras após a extração mecânica das fibras. A distribuição de diâmetros apresentou média de 114  $\mu\text{m}$  e foi realizada para avaliar as mudanças na morfologia da fibra após os processos, no caso de promover danos durante os tratamentos químicos realizados com o objetivo de remover os componentes químicos como hemicelulose, lignina, ceras e outros, pois após a remoção da lignina e hemicelulose principalmente, as fibras elementares diminuem o seu diâmetro, por conterem principalmente celulose.

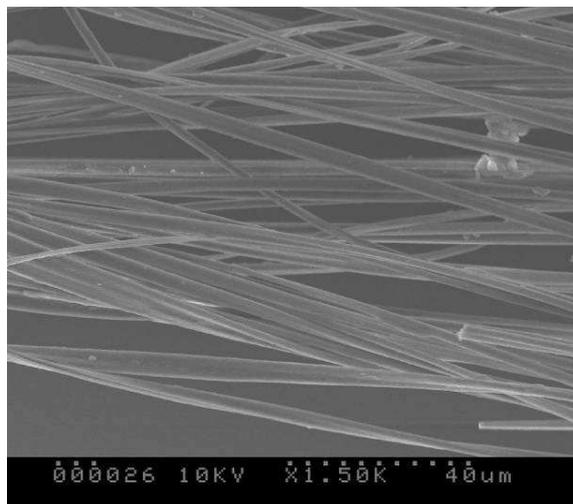


**FIGURA 19.** Distribuição dos diâmetros das fibras de curauá

Nas Figuras 20 e 21, a imagem da microscopia eletrônica de varredura apresenta a morfologia da superfície do feixe de fibras de curauá, antes e após a ruptura da fibra natural no ensaio de tração realizado. Durante o processo de ruptura, foi encontrada uma dispersão do feixe de fibras, individualizando as fibrilas presentes na fibra. A partir da micrografia após a ruptura, estas fibrilas individualizadas apresentaram uma distribuição de diâmetro entre 3-4  $\mu\text{m}$ .



**FIGURA 20.** Fibra de Curauá antes da ruptura



**FIGURA 21.** Fibra de curauá depois da ruptura.

A resistência à ruptura das fibras foi medida utilizando-se 30 fibras as quais foram cortadas na medida de 10 cm de comprimento. O resultado médio obtido foi de 795,78 MPa para o ensaio de tração e o módulo de Young foi de 10,7 GPa com 3,9 mm de alongamento até a ruptura.

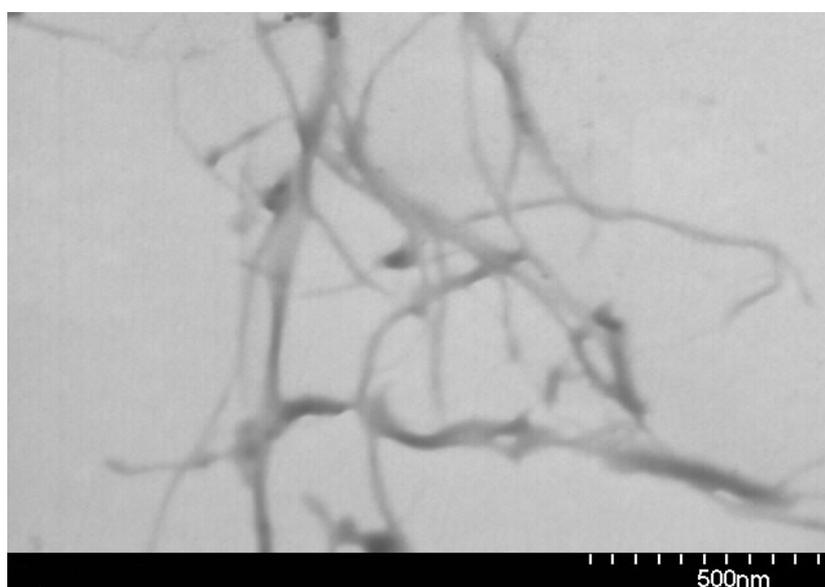
A caracterização química foi realizada e mostrou que estas fibras têm um alto teor de celulose, o que é importante para este estudo. O teor de celulose foi de 70,4%, e os demais 30% foram distribuídos entre lignina, hemicelulose e cinzas conforme a Tabela 1, onde mostra o índice percentual elevado do constituinte celulose incorporado na fibra de curauá que confirma a adequação do uso destas fibras para aplicações em que submetidas a alto esforço mecânico.

**TABELA 1.** Composição da fibra de curauá

COMPONENTES	QUANTIDADE (%)
Lignina	11,1
Hemicelulose	10,8
Celulose	70,4
Cinzas	2,2

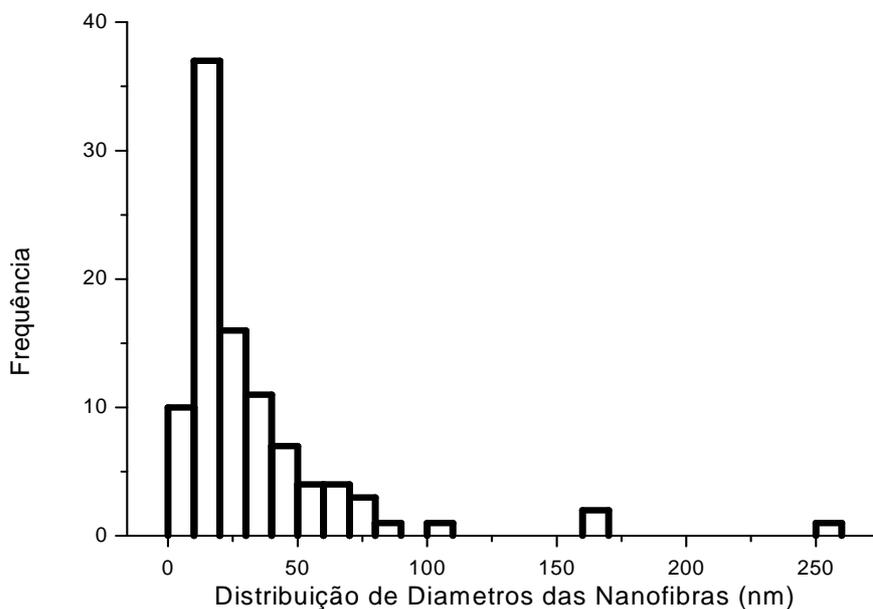
## 7.2 Caracterização de Nanofibras

A imagem de microscopia eletrônica de varredura mostra o material final obtido após todos os processos químico-mecânico (Fig. 22) e comprova a presença das nanofibras a partir de fibras de curauá na suspensão aquosa. A morfologia das fibras mostra uma rede de cadeias de nanocelulose interligadas, o que eleva a alta capacidade de reforço das nanofibrilas quando bem dispersas na matriz polimérica.



**FIGURA 22.** Nanofibras provenientes das fibras de curauá.

As medidas de diâmetros tomadas mostraram que mais de 75% dessas nanofibras tiveram diâmetro inferior a 50 nm como ilustrado na Figura 23, mas também apontou a existência de uma dispersão de diâmetros de nanofibras com diâmetros de até 260 nm.



**FIGURA 23.** Distribuição de diâmetros das nanofibras de curauá.

As fibras de celulose foram produzidas a partir de fibras de curauá por defibrilação mecânica (crio-esmagamento e alta pressão), com largura de 50nm, o que comprova a confiabilidade da técnica empregada na obtenção da nanocelulose, ou melhor, nanofibras com grande potencial de uso na produção de materiais compósitos. Iwamoto et al. (2005) obteve resultados bem sucedidos, conforme descrito no desenvolvimento de compósitos utilizando-se fibras de madeira na obtenção da nanocelulose.

Na Figura 24, pode-se evidenciar o filme transparente a olho nu, o qual foi produzido a partir das nanofibras de celulose de curauá, o que evidencia a escala nanométrica obtida.



**Figura 24.** Filme de nanofibras de Curaua.

O comprimento total das nanofibras foi baseado pela razão de aspecto, relação de comprimento/diâmetro, obtido nas imagens MEV para algumas nanofibras e extrapolados, pois em muitos casos, o comprimento total de nanofibrilas não era visível, já que apenas a parte visível foi considerada para o cálculo nos gráficos gerados pela microscopia ambiental de varredura (prestação de significância estatística dessa suposição). As fibras representaram razão de aspecto de aproximadamente 50.

Também pode ser observada na Figura 23, que houve uma distribuição de diâmetros teve uma curva de comportamento de Gauss, e com o seu pico para o tamanho de partícula na escala nano, o que identifica que a extração de nanofibras foi eficiente, com poucas fibras acima do limite superior da escala nanométrica.

### **7.3 Propriedades Mecânicas dos Nanocompósitos**

A incorporação das nanofibras de curauá na matriz de PVA mostrou um aumento acentuado em resistência no ensaio de tração do composto. Um aumento significativo foi observado na tração máxima de 36 e 44% com a adição de 4% e 5% de nanofibras, respectivamente (Figura 26). Isto prova o reforço efetivo das fibras na matriz de oferta de boa adesão interfacial entre fibra e matriz com

tendência de diminuição da aglomeração na matriz hidrofílica. A maior carga de nanofibras poderia acrescentar positivamente para o aumento nas propriedades mecânicas dos compósitos.

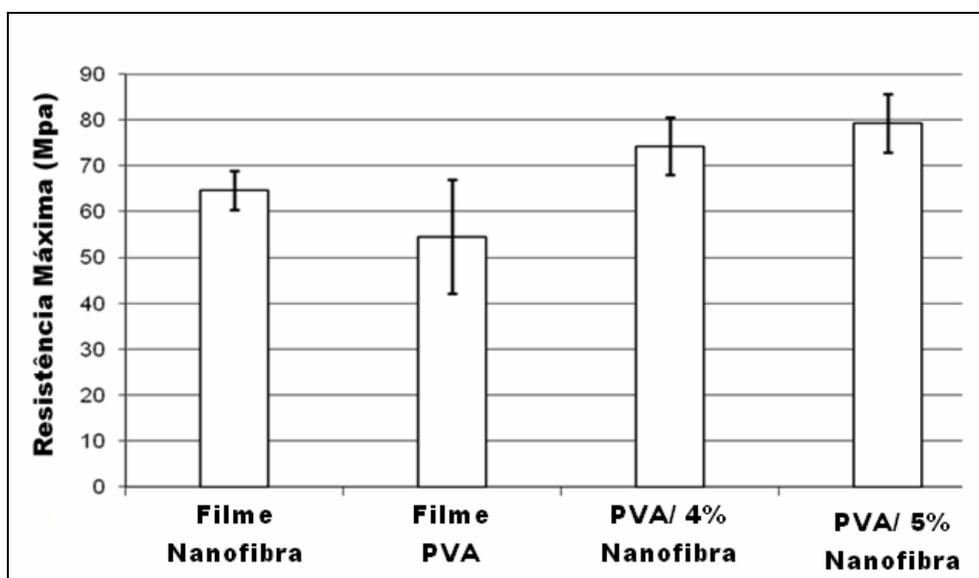


FIGURA 26. Análise da resistência à tração dos filmes produzidos.

Comparado com o filme produzido a partir da resina de PVA pura, o filme de nanofibra pura mostrou um módulo muito elevado. Os compósitos com adição de 4% em peso de nanofibras obteve um módulo de Young de 67% superior ao do filme de PVA puro, já com adição de 5% de nanofibras, o aumento foi de até 450% (Fig. 27). Mais estudos serão desenvolvidos a fim de identificar a concentração ideal de fibras nanométricas na matriz de PVA. Além disso, a presença de traços de microfibras no filme misturado à nanofibra pode abaixar as propriedades mecânicas dos compósitos, pois se houvesse apenas partículas na escala nano, as propriedades poderiam ser ainda melhores.

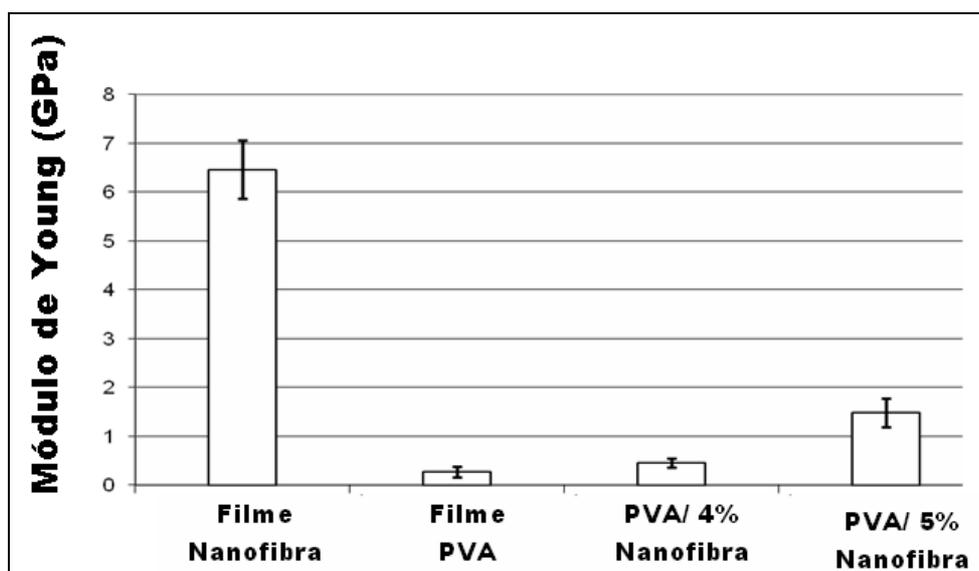


FIGURA 27. Módulo de Young dos filmes obtidos no Ensaio de Tração.

## 8 CONCLUSÕES

Verificou-se que com 4% da carga de fibras, a resistência à tração máxima e o módulo de Young do compósito aumentaram em 36% e 67%, respectivamente. Com 5% da carga de fibras, o aumento nas propriedades tornou mais significativo a melhora na propriedade nos ensaios mecânicos, particularmente no módulo de Young (448%). Os resultados revelaram a forte capacidade de reforço de nanofibras de curauá e sua compatibilidade com PVA.

É importante salientar que o método utilizado foi também eficiente na obtenção das nanofibras, o que é muito interessante no aspecto ambiental, pois ao comparar com os métodos de hidrólises puramente ácidos como utilizados na obtenção de *whiskers*, gera-se muitos efluentes.

É possível que com os ganhos de propriedades mecânicas dos nanocompósitos a partir do uso desta fibra, importantes aplicações sejam possíveis com o uso de nanofibras de celulose como reforços nas matrizes poliméricas e os materiais possam ser inseridos em setores industriais que requeiram compósitos de alta performance, incluindo embalagens biodegradáveis, dispositivos biomédicos, dispositivos ópticos, entre outros, com as vantagens adicionais de serem renováveis, recicláveis e com grande importância social, ambiental e econômica, como mencionado.

## 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEMDAR, A.; SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibres from agricultural residues: wheat straw and soy hulls. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 1664–1671, 2008.

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, v. 28, p. 1-63, 2000.

ANDRESEN, M.; et al. Properties and characterization of hydrophobized microfibrillated cellulose. **Cellulose**, v. 13, p. 665–677, 2006.

ANGLE`S, M. N.; DUFRESNE, A. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. 1. Structural analysis. **Macromolecules**, v. 33, p. 8344–8353, 2000.

ANGLE`S, M.N.; DUFRESNE, A. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites materials. 2. Mechanical behavior. **Macromolecules**, v. 34, p. 2921–2931, 2001.

ARAKI J.; et al. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. **Colloids and Surfaces A**, v. 142, p. 75-82, 1998.

ARAKI, J.; et al. Birefringent glassy phase of a cellulose microcrystal suspension. **Langmuir**, v. 16, p. 2413-2415, 2000.

ARAKI, J.; et al. Influence of surface charge on viscosity behavior of cellulose microcrystal suspension. **Journal of Wood Science**, v. 45, p. 258-261, 1999.

AUAD, M.L; et al. Characterization of nanocellulose-reinforced shape memory polyurethanes. **Polymer International**, v. 57, p. 651-659, 2008.

AZIZI SAMIR, M. A. S.; et al. Preparation of cellulose whiskers reinforced nanocomposites from an organic medium suspension. **Macromolecules**, v. 37, p. 1386-1393, 2004.

BAI, W.; HOLBERY, J.; LI, K. A technique for production of nanocrystalline cellulose with a narrow size distribution. **Cellulose**, v. 16, p. 455-465, 2009.

BARUD, H. S.; et al. Selfsupported silver nanoparticles containing bacterial cellulose membranes. **Materials Science and Engineering: C**, v. 28, p. 515–518, 2008.

BECK-CANDANEDO, S.; ROMAN, M.; GRAY, D. G. Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 1048-1054, 2005.

BENDAHOU, A.; et al. A. Physico-chemical characterization of palm from *Phoenix Dactylifera-1*, preparation of cellulose whiskers and natural rubber-based composites. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v. 3, p. 81-90, 2009.

BHATNAGAR, A.; SAIN, M. Processing of cellulose nanofibre-reinforced composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 24, p. 1259–1268, 2005.

BONDESON D.; OKSMAN K. Polylactic Acid/Cellulose Whisker Nanocomposites Modified by Polyvinyl Alcohol. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, p. 2486-2492, 2007.

BONDESON, D.; KVIEN, I.; OKSMAN, K. Cellulose nanocomposites: processing, characterization and properties In: OKSMAN, K.; SAIN, M. (Eds.). **ACS Symposium Series 938**, Washington, DC: American Chemical Society, 2006a.

- BONDESON, D.; MATHEW, A.; OKSMAN, K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. **Cellulose**, v. 13, p. 171-180, 2006b.
- BROWN, E. E.; LABORIE, M. P. G Bioengineering bacterial cellulose/poly (ethylene oxide) nanocomposites. **Biomacromolecules**, v. 8, p. 3074–3081, 2007.
- BROWN, R. M. Bacterial cellulose: its potential for new products of commerce. **Abstract American Chemistry Society**, p. 227: U303–U303, 2004.
- BRUCE, D. M.; et al. High-performance composites from low-cost plant primary cell walls. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 36, p. 1486–1493, 2005.
- CAO, X. ; HABIBI, Y.; LUCIA, L. A. J. One-pot polymerization, surface grafting, and processing of waterborne polyurethane-cellulose nanocrystal nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, p. 7137-7145, 2009.
- CAO, X.; et al. Green composites reinforced with hemp nanocrystals in plasticized starch. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 109, p. 3804- 3810, 2008a.
- CAO, X.; et al. Starch-based nanocomposites reinforced with flax cellulose nanocrystals. **Express Polymer Letters**, v. 2, p. 502-510, 2008b.
- CAO, X.; DONG, H.; LI, C. New nanocomposite materials reinforced with flax cellulose nanocrystals in waterborne polyurethane. **Biomacromolecules**, v. 8, p. 899-904, 2007.
- CAPADONA, J. R.; et al. Polymer nanocomposites with nanowhiskers isolated from microcrystalline cellulose. **Biomacromolecules**, v. 10, p. 712-716, 2009.
- CHAKRABORTY, A.; SAIN, M.; KORTSCHOT, M. Cellulose microfibrils as reinforcing agents for structural materials. Cellulose nanocomposites: processing, characterization, and properties. In: ACS SYMPOSIUM SER, p. 169–186, 2006.
- CHAZEAU, L.; CAVAILLE J.Y.; PEREZ J. Plasticized PVC Reinforced with Cellulose Whiskers. II. Plastic Behavior. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 38, p. 383-392, 2000.

CHENG, Q.; et al. Physical and mechanical properties of polyvinyl alcohol and polypropylene composite materials reinforced with fibril aggregates isolated from regenerated cellulose fibres. **Journal Cellulose**, v. 14, p. 593-602, 2007.

CHERIAN, B. M.; et al. Isolation of nanocellulose from pineapple leaf fibres by steam explosion. **Carbohydrate Polymer**, v.81, p.720-725, 2010.

CHERIAN, B. M.; et al. A novel method for the synthesis of cellulose nanofibril whiskers from banana fibres and characterization. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, p. 5617–5627, 2008.

CORREA, C.A; et al. Curaua fiber-a tropical natural fibers from Amazon potential and applications in composites. **Polímeros**, v.3, n.3, 2003.

CZAJA, W.; ROMANOVICZ, D.; BROWN, R. M. Structural investigations of microbial cellulose produced in stationary and agitated culture. **Cellulose**, v. 11, p. 403–411, 2004.

DINAND, E.; CHANZY, H.; VIGNON, M. R. Parenchymal cell cellulose from sugar beet pulp. **Cellulose**, v. 3, p. 183–188, 1996.

DONG, X. M.; REVOL, J. F.; GRAY, D. G. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. **Cellulose**, v. 5, p. 19-32, 1998.

DUFRESNE, A. Interfacial phenomena in nanocomposites based on polysaccharide nanocrystals. **Composites Interface**, v. 10, p. 369-387, 2003.

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

DUFRESNE, A.; VIGNON, M. Improvement of starch film performances using cellulose microfibrils. **Macromolecules**, v. 31, p. 2693–2696, 1998.

ELAZZOUZI-HAFRAOUI, S.; NISHIYAMA, Y.; PUTAUX, J. L. The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose. **Biomacromolecules**, v. 9, p. 57–65, 2008.

EL-CESAIED, H.; BASTA, A. H.; GOBRAN, R. H. Research progress in friendly environmental technology for the production of cellulose products (bacterial cellulose and its application). **Polymer-Plastics Technology Engineering**, v. 43, p. 797–820, 2004.

FAVIER, V.; et al. Nanocomposite materials from latex and cellulose whiskers. **Polymer for Advanced Technology**, v. 6, p. 351-355, 1995.

FAVIER, V.; et al. Mechanical percolation in cellulose whisker nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, v. 37, p. 1732-1739, 1997.

FILPPONEN, I. **The synthetic strategies for unique properties in cellulose nanocrystal materials.** p.203, 2009Thesis Ph.D., North Carolina State University, Raleigh,.

GARCIA DE RODRIGUEZ, N. L.; THIELEMANS, W.; DUFRESNE, A. Sisal cellulose whiskers reinforced polyvinyl acetate nanocomposites. **Cellulose**, v. 13, p. 261-270, 2006.

GARDNER, D. J.; et al. Adhesion and surface issues in cellulose and nanocellulose. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 22, p. 545–567, 2008.

GRANDE, C. J.; et al. Morphological characterization of bacterial cellulose-starch nanocomposites. **Polymers and Polymer Composites**, v.16, p.181-185, 2008.

GRUNERT, M.; WINTER, W. T. Nanocomposites of cellulose acetate butyrate reinforced with cellulose nanocrystals. **Journal of Polymers and the Environmental**, v. 10, p. 27-30, 2002.

GUHADOS, G.; WAN, W. K.; HUTTER, J. L. Measurement of the elastic modulus of single bacterial cellulose fibres using atomic force microscopy. **Langmuir**, v. 21, p. 6642–6646, 2005.

HABIBI, Y.; DUFRESNE, A. Highly filled bionanocomposites from functionalized polysaccharide nanocrystals. **Biomacromolecules**, v. 9, p. 1974-1980, 2008a.

HABIBI, Y.; et al. Bionanocomposites based on poly(epsilon-caprolactone)-grafted cellulose nanocrystals by ring-opening polymerization. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, p. 5002-5010, 2008b.

HÅKANSSON, H.; AHLGREN, P. Acid hydrolysis of some industrial pulps of hydrolysis conditions and raw materials. **Cellulose**, v. 12, p. 177-183, 2005.

HASSAN, C.M.; PEPPAS N.A. Structure and applications of poly(vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by freezing/thawing methods. *Biopolym/ PVA Hydrogels/Anionic. Polymer Nanocomposites*, v. 153, p. 37-65, 2000.

HAYASHI, H.; SHIMO, T. Automobile outside plates with good surface smoothness from cellulose fibre prepregs. *Japan Kokai Tokkyo Koho*, p.136053-136059, 2006.

HAYASHI, N.; KONDO, T.; ISHIHARA, M. Enzymatically produced nano-ordered short elements containing cellulose I crystalline domains. *Carbohydrate Polymers*, v. 61, p. 191-197, 2005.

HELBERT, W.; CAVAILLE, J. Y.; DUFRESNE, A. Thermoplastic nanocomposites filled with wheat straw cellulose whiskers Part I: Processing and mechanical behavior. *Polymer Composites*, v. 17, p. 604-611, 1996.

HERRICK, F. W.; et al. Microfibrillated cellulose: morphology and accessibility. *Journal Applied Polymer Science*, v. 37, 1983. p. 797–813.

HIRAI, A.; et al. Phase separation behavior in aqueous suspensions of bacterial cellulose nanocrystals prepared by sulfuric acid treatment. *Langmuir*, v. 25, p. 497-502, 2009.

HUBBE, M. A.; et al. Cellulosic nanocomposites: a review. *Bioresources*, v. 3, n. 3, p. 929, 2008.

IFUKU, S.; et al. Surface modification of bacterial cellulose nanofibres for property enhancement of optically transparent composites: dependence on acetyl-group DS. *Biomacromolecules*, v. 8, p. 1973–1978, 2007.

IGUCHI, M.; YAMANAKA, S.; BUDHIONO, A. Bacterial cellulose - a masterpiece of nature's arts. *Journal of Material Science*, v. 35, p. 261-270, 2000.

IOELOVICH M.; LEYKIN A. Nano-Cellulose and its applications, Scientific. *Israel – Technological Advantage*, v.6, p.17-24, 2004.

IWAMOTO, S.; ABE, K.; YANO, H. Comparison of the characteristics of cellulose microfibril aggregates of wood, rice straw and potato tuber. *Biomacromolecules*, v. 9, p. 1022, 2008.

- IWAMOTO, S.; et al. Optically transparent composites reinforced with plant fibre-based nanofibres. **Applied Physics A: Material Science & Processing**, v. 81, p. 1109–1112, 2005.
- IWATAKE, A.; NOGI, M.; YANO, H. Cellulose nanofibre-reinforced polylactic acid. **Composite Science and Technology**, v. 68, p. 2103–2106, 2008.
- JANARDHANAN, S; SAIN, M. Isolation of cellulose microfibrils - an enzymatic approach. **Bioresources**, v. 1, p. 176–188, 2006.
- JOHN, M. J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, p. 343–364, 2008.
- JONOBI, M.; et al. Chemical composition, crystallinity, and thermal degradation of bleached and unbleached kenaf bast (*Hibiscus cannabinus*) pulp and nanofibers. **Bioresources**, v. 4, n. 2, p. 626, 2008.
- JOSHI, S. V.; et al. Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber composites. **Composites: Part A**, v. 35, p. 371, 2004.
- JUNTARO, J. et al. Creating hierarchical structures in renewable composites by attaching bacterial cellulose onto sisal fibres. **Advanced Materials**, v. 20, p. 3122–3126, 2008.
- JUNTARO, J.; et al. Nanocellulose enhanced interfaces in truly green unidirectional fibre reinforced composites. **Composites and Interface**, v. 14, p. 753–762, 2007.
- KARUS, M.; GAHLE, G. C. Use of natural fibres in composites for German automotive production from 1999 till 2005. **Nova-Institut**, 2006.
- KIMURA, F.; et al. Magnetic alignment of the chiral nematic phase of a cellulose microfibril suspension. **Langmuir**, v. 21, p. 2034–2037, 2005.
- KLEMM, D.; et al. Nanocelluloses as innovative polymers in research and application. **Polysaccharides**, v. 205, p. 49–96, 2006.
- KOSHIZAWA, T. Degradation of wood cellulose and cotton linters in phosphoric acid. **Kami Pa Gikyoshi**, v. 14, p. 455, 1960.

KUMAR, V. Powdered/Microfibrillated Cellulose. WO Patent 2002022172, 2002.

KVIEN I, OKSMAN K. Orientation of Cellulose Nanowhiskers in Polyvinyl Alcohol. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v.87, p.641-643, 2007.

LEÃO, A. L. Produção de compósitos não estruturais a base de lignocelulósicos. 1997. p.147. Tese (Livre Docência) FCA- UNESP, Botucatu.

LEAO, A. L. ; SARTOR, S.; CARASCHI, J. Natural Fibers Based Composites Technical and Social Issues. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 448, p. 161-177, 2006.

CARASCHI, J. C.; LEAO, A. L. ; CHAMMA, P. V. C. Avaliação de painéis produzidos a partir de resíduos sólidos para aplicação na arquitetura. **Polímeros**, v. 19, p. 47-53, 2009.

LEÃO, A. L.; et al. Pulping natural fibers as a raw material aiming the production of nanocellulose nanocomposites. In: PROCEEDINGS OF THE SECOND INTERNATIONAL CONFERENCE ON INNOVATIVE NATURAL FIBRE COMPOSITES FOR INDUSTRIAL APPLICATIONS, Roma, 2009.

LEITNER, J.; et al. Sugar beet cellulose nanofibril-reinforced composites. **Cellulose**, v. 14, p. 419-425, 2007.

LI, Q.; ZHOU, J.; ZHANG, L. Structure and properties of the nanocomposite films of chitosan reinforced with cellulose whiskers. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 47, p. 1069-1077, 2009.

LÖNNBERG, H.; FOGELSTRÖM, L.; MALSTRÖM, E. (2008) Microfibrillated cellulose films grafted with poly( $\epsilon$ -caprolactone)—for biocomposite applications. Nordic Polymer Days, Stockholm, 11–13 June.

LU, Y; WENG, L.; CAO, X. Morphological, thermal and mechanical properties of ramie crystallites-Reinforced plasticized starch biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, p. 198-204, 2006.

MATHEW; A.P.; CHAKRABORTY, A.; OKSMAN, K. (2006) The structure and mechanical properties of cellulose nanocomposites prepared by twin screw extrusion. In: Oksman K, Sain M (eds.) Cellulose nanocomposites: processing, characterization, and properties, American Chemical Society, Washington, DC, 2006.

MATHEW, A. P.; DUFRESNE, A. Morphological investigation of nanocomposites from sorbitol plasticized starch and tunicin whiskers. **Biomacromolecules**, v. 3, p. 609-617, 2002.

MATSUDA, Y. Properties and use of microfibrillated cellulose as papermaking addition. **Sen'i Gakkaishi**, v.56, p.192, 2000.

MATSUDA, Y.; HIROSE, M.; UENO, K. Super microfibrillated cellulose, process for producing the same, and coated paper and tinted paper using the same. **US Patent** 6183596, 2001.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; HINRICHSEN, G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: an overview. **Macromolecular Materials and Engineer**, v. 276, p. 1-24, 2000.

MORÁN, J. I.; et al. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibres. **Cellulose**, v. 15, p. 149–159, 2008.

NAKAGAITO, A. N.; IWAMOTO, S.; YANO, H. Bacterial cellulose: the ultimate nano-scalar cellulose morphology for the production of high-strength composites. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 80, p. 93–97, 2005a.

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

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

NAKAGAITO, A.N.; YANO, H. Toughness enhancement of cellulose nanocomposites by alkali treatment of the reinforcing cellulose nanofibres. **Cellulose**, v. 15, p. 323-331, 2008.

NEVELL, T. P.; ZERONIAN, S. H. (1985). Cellulose chemistry and its applications. New York: Wiley. In: JOHN, M. J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, 71 343–364, (2008).

NISHINO, T.; TAKANO, K.; NAKAMAE, K. Elastic modulus of the crystalline regions of cellulose polymorphs. **Journal Polymer Science - Part B**, v. 33, p. 1647-1651, 1995.

NISHIYAMA, Y.; et al. Periodic disorder along ramie cellulose microfibrils. **Biomacromolecules**, v. 4, p. 1013-1017, 2003.

NOGI, M.; et al. Fiber-content dependency of the optical transparency and thermal expansion of bacterial nanofibre reinforced composites. **Applied Physics Letters**, v. 88, p. 1-3, 2006b.

NOGI, M.; et al. Property enhancement of optically transparent bionanofibre composites by acetylation. **Applied Physics Letters**, v. 89, p.1-3, 2006a.

NOGI, M.; et al. Optically transparent bionanofibre composites with low sensitivity to refractive index of the polymer matrix. **Applied Physics Letters**, v. 87, p. 1-3, 2005.

NOGI, M.; YANO H. Optically transparent nanofibre sheets by deposition of transparent materials: a concept for roll- to-roll processing. **Applied Physics Letters**, v. 94, p.1-3, 2009.

NOGI, M.; YANO, H. Transparent nanocomposites based on cellulose produced by bacteria offer potential innovation in the electronics device industry. **Advanced Materials**, v. 20, p. 1849–1852, 2008.

NYSTRÖM, G.; et al. A nanocellulose polypyrrole composite based on microfibrillated cellulose from wood. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, p. 4178–4182, 2010.

OKAHISA, Y.; et al. Optically transparent wood-cellulose nanocomposite as a base substrate for flexible organic light-emitting diode displays. **Composites Science and Technology**, v. 69, p. 1958–1961, 2009.

OKSMAN, K.; MATHEW, A. Processing and properties of nanocomposites based on cellulose whiskers. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON WOOD & BIOFIBER PLASTIC COMPOSITES, 9, 2007. Madison, WI, United States. Não paginado.

OKUBO K.; FUJII T.; THOSTENSON E.T. Multi-scale hybrid biocomposite: processing and mechanical characterization of bamboo fibre reinforced PLA with microfibrillated cellulose. **Applied Science Manufacturing**, v. 40, p. 469-475, 2009.

OKUBO K.; FUJII T.; YAMASHITA N. Improvement of interfacial adhesion in bamboo polymer composite enhanced with micro-fibrillated cellulose. **JSME International Journal Series A**, v. 48, p. 199-204, 2005.

PÄÄKKÖ, M.; et al. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure. **Biomacromolecules**, v. 8, p. 1934–1941, 2007.

PETERSSON, L.; KVIEN, I.; OKSMAN, K. Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials. **Composites Science and Technology**, v. 67, p. 2535-2544, 2007.

PODSIADLO, P.; et al. Layer-by-layer assembled films of cellulose nanowires with antireflective properties. **Langmuir**, v. 23, p. 7901-7906, 2007.

PRANGER, L.; TANNENBAUM, R. Biobased nanocomposites prepared by in situ polymerization of furfuryl alcohol with cellulose whiskers or montmorillonite clay. **Macromolecules**, v. 41, p. 8682-8687, 2008.

PU, Y.; et al. Investigation into nanocellulosics versus acacia reinforced acrylic films. **Composites Part B: Engineering**, v. 38, p. 360–366, 2007.

QI, H.; et al. Properties of films composed of cellulose nanowhiskers and a cellulose matrix regenerated from alkali/urea solution. **Biomacromolecules**, v. 10, p. 1597-1602, 2009.

RAMARAJ, B. Crosslinked poly(vinyl alcohol) and starch composite films. II. Physicomechanical, thermal properties and swelling studies. **Journal of Applied Polymer Science**, v.103, p.909-916, 2007.

REDDY, N.; YANG, Y. Biofibres from agricultural by products for industrial applications. **Trends in Biotechnology**, v. 23, p. 22–27, 2005.

REVOL, J.F.; et al. Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 14, p. 170-172, 1992.

ROMAN, M.; WINTER, W. T. Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. **Biomacromolecules**, v. 5, p. 1671-1677, 2004.

ROOHANI, M.; et al. Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 44, p. 2489-2498, 2008.

RUIZ, M. M.; CAVAILLE, J. Y.; DUFRESNE, A. et al. New waterborne epoxy coatings based on cellulose nanofillers. In: **MACROMOLECULAR SYMPOSIA**, v. 16, n. 9, p. 211-222, 2001.

RUIZ, M. M.; CAVAILLE, J. Y.; DUFRESNE, A. et al. Processing and characterization of new thermoset nanocomposites based on cellulose whiskers. **Composites Interface**, v. 7, p. 117-131, 2000.

SAITO, T.; et al. Cellulose nanofibres prepared by TEMPO mediated oxidation of native cellulose. **Biomacromolecules**, v. 8, p. 2485–2491, 2007.

SAITO, T.; et al. Individualization of nano-sized plant cellulose fibrils by direct surface carboxylation using TEMPO catalyst under neutral conditions. **Biomacromolecules**, v. 10, p. 1992–1996, 2009.

SAITO, T.; et al. Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. **Biomacromolecules**, v.7, p.1687–1691, 2006.

SAMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of recent research in cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposites field. **Biomacromolecules**, v. 5, p. 612-626, 2005.

SAMIR, M.A.S.A.; et al. POE-based nanocomposite polymer electrolytes reinforced with cellulose whiskers. **Electrochim Acta**, v. 50, p. 3897-3903, 2005.

SANCHAVANAKIT, N.; et al. Growth of human keratinocytes and fibroblasts on bacterial cellulose film. **Biotechnology Progress**, v. 22, p. 1194–1199, 2006.

SCHROERS, M.; KOKIL, A.; WEDER, C. Solid polymer electrolytes based on nanocomposites of ethylene oxide-epichlorohydrin copolymers and cellulose whiskers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, p. 2883-2888, 2004.

SEYDIBEYOGLU, M. O.; OKSMAN, K. Novel nanocomposites based on polyurethane and micro fibrillated cellulose. **Composites Science and Technology**, v.68, p.908-914, 2008.

SEYDIBEYOGLU, M.O.; OKSMAN, K. Novel nanocomposites based on polyurethane and microfibrillated cellulose. **Composites Science and Technology**, v. 68, p. 908-914, 2008.

SHODA, M.; SUGANO, Y. Recent advances in bacterial cellulose production. **Biotechnology and Bioprocess Engineer**, v. 10, p. 1–8, 2005.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulose whiskers versus microfibrils: influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites. **Biomacromolecules**, v. 10, p. 425–432, 2009.

SIXTA, H.; BLECHSCHMIDT, J.; GRUBER, E. Handbook of pulp. In: Sixty, Herbert (ed) WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006.

SOUZA LIMA, M. M.; BORSALI, R. Static and dynamic light scattering from polyelectrolyte microcrystal cellulose. **Langmuir**, v. 18, p. 992-996, 2002.

SOUZA, J. R. F. G.; et al. Natural brazilian amazonic (curauá) fibers modified with polyaniline nanoparticles. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 294, n. 8, p. 484-491, 2009.

SOUZA, L.M.M.; BORSALI, R. Rodlike Cellulose Microcrystals: Structure, Properties, and Applications. **Macromol Rapid Commun**, v. 25, p. 771-787, 2004.

SOUZA, S. F.; et al. Nanocellulose from Curaua Fibers and their Nanocomposites. **Molecular Crystals and Liquid Crystal**, v.522, p.42-52, 2010.

SURYANEGARA L.; NAKAGAITO, A.N.; YANO, H. The effect of crystallization of PLA on the thermal and mechanical properties of microfibrillated cellulose-reinforced PLA composites. **Composites Science Technology**, v. 69, p. 1187-1192, 2009.

TEIXEIRA, E. M.; et al. Cellulose nanofibres from white and naturally colored cotton fibres. **Cellulose**, v. 17, p. 595-606, 2010.

TERECH, P.; CHAZEAU, L.; CAVAILLE, J. Y. A small-angle scattering study of cellulose whiskers in aqueous suspensions. **Macromolecules**, v. 32, p. 1872-1875, 1999.

TOBUSHI, H.; et al. Thermomechanical properties in a thin film of shape memory polymer of polyurethane series. **Smart Materials and Structures**, v. 5, p. 483-491, 1996a.

TOBUSHI, H.; et al. Thermomechanical properties of shape memory polymers of polyurethane series and their applications. **Journal of Physique IV**, v. 6, p. 377-384, 1996b.

TOKOH, C.; TAKABE, K.; FUJITA, M. Cellulose synthesized by *Acetobacter xylinum* in the presence of plant cell wall polysaccharides. **Cellulose**, v. 9, p. 65-74, 2002a.

TURBAK, A. F.; SNYDER, F. W.; SANDBERG, K. R. Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential. **Journal Applied Polymer Science**, v. 37, 1983. p. 815-827.

VAIA, R. A.; GIANNELIS, E. Polymer nanocomposites: status and opportunities. Disponível em: <<http://www.mrs.org/publications/bulletin/>>. Acesso em 3 abr. 2010.

VAN DEN BERG, O.; CAPADONA, J. R.; WEDER, C. Preparation of homogeneous dispersions of tunicate cellulose whiskers in organic solvents. **Biomacromolecules**, v. 8, p. 1353-1357, 2007.

VAN DEN BERG, O.; et al. Nanocomposites based on cellulose whiskers and (semi) conducting conjugated polymers. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, p. 2746-2753, 2007.

WAGBERG, L.; et al. The build up of polyelectrolyte multilayers of microfibrillated cellulose and cationic polyelectrolytes. **Langmuir**, v. 24, p. 784-795, 2008.

WAN, W. K.; et al. Bacterial cellulose and its nanocomposites for biomedical applications. In: OKSMAN, K.; SAIN, M. (Ed). **Cellulose Nanocomposites: Processing, Characterization and Properties**. Washington DC: American Chemical Society, 2006.

WANG B.; SAIN M. Isolation of nanofibres from soybean source and their reinforcing capability on synthetic polymers. **Composites Science and Technology**, v. 67, p. 2521-2527, 2007b.

WANG B.; SAIN M. Dispersion of soybean stock-based nanofibre in a plastic matrix. **Polymer International**, v. 56, p. 538-546, 2007a.

WANG B.; SAIN M. The effect of chemically coated nanofibre reinforcement on biopolymer based nanocomposites. **Bioresources**, v. 2, p. 371-388, 2007.

WANG, B.; SAIN, M. Isolation of nanofibers from soybean source and their reinforcing capability on synthetic polymers. **Composites Science and Technology**, v. 67, p. 2521-2527, 2007.

WANG, B.; SAIN, M.; OKSMAN, K. Chemical and structural characterization of sisal fibers from *Agave sisalana* variety. **Applied Composites Materials**, v. 14, p. 89, 2007.

WANG, N.; DING, E.; CHENG, R. Preparation and liquid crystalline properties of spherical cellulose nanocrystals. **Langmuir**, v. 24, p. 5-8, 2008.

WANG, Y.; CAO, X.; ZHANG, L. Effects of cellulose whiskers on properties of soy protein thermoplastics. **Macromolecular Bioscience**, v. 6, p. 524-531, 2006.

YACHI, T.; et al. Supermolecular structure of cellulose: stepwise decrease in LODP and particle size of cellulose hydrolyzed after chemical treatment. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 37, p. 325-343, 1983.

YANO, H.; NAKAHARA, S. Bio-composites produced from plant microfiber bundles with a nanometer unit web-like network. **Journal of Material Science**, v. 39, p. 1635-1638, 2004.

YANO, H.; et al. Optically transparent composites reinforced with networks of bacterial nanofibres. **Advanced Materials**, v. 17, p. 153-155, 2005.

YUAN, X. P.; DING, E. Y. Synthesis and characterization of storage energy materials prepared from nano-crystalline cellulose polyethylene glycol. **Chinese Chemical Letters**, v. 17, p. 1129-1132, 2006.

ZAH, R.; HISCHIER, R.; LEÃO, A. L.; BRAUN, I. Curauá fibers in the automobile industry – a sustainability assessment. **Journal of Cleaner Production**, v. 15, p. 1032-1040, 2007.

ZHANG, J.; et al. Oxidation and sulfonation of celluloses. **Cellulose**, v. 15, p. 489-496, 2008.

ZHANG, J.G.; et al. Facile synthesis of spherical cellulose nanoparticles. **Carbohydrate Polymer**, v. 69, p. 607-611, 2007.

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

ZULUAGA, R.; et al. Cellulose microfibrils from banana rachis: Effect of alkaline treatments on structural and morphological features. **Carbohydrate Polymer**, v.76, p.51-59, 2009.

ZULUAGA, R.; et al. Cellulose microfibrils from banana farming residues: Isolation and characterization. **Cellulose**, v. 14, p. 585–592, 2007.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)