

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO – UFRJ
INSTITUTO DE MACROMOLÉCULAS PROFESSORA ELOISA MANO – IMA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS, EM CIÊNCIA
E TECNOLOGIA DE POLÍMEROS

BRUNO DE PAULA AMANTES

**COMPOSITOS DE POLIAMIDA-6 COM CELULOSE MICROFIBRILADA A
PARTIR DA JUTA**

Rio de Janeiro
2017

BRUNO DE PAULA AMANTES

**COMPOSITO DE POLIAMIDA-6 COM CELULOSE MICROFIBRILADA A
PARTIR DA JUTA**

Tese submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte para obtenção do grau de Doutor em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Orientadora: Prof^a. Maria de Fátima
Vieira Marques
Coorientador: Dr. Renato Pereira de Melo

Rio de Janeiro
2017

CIP - Catalogação na Publicação

A484c Amantes, Bruno de Paula
COMPOSITO DE POLIAMIDA-6 COM CELULOSE
MICROFIBRILADA A PARTIR DA JUTA / Bruno de Paula
Amantes. -- Rio de Janeiro, 2017.
148 f.

Orientadora: Maria de Fátima Vieira Marques.
Coorientador: Renato Pereira de Melo.
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio
de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora
Eloisa Mano, Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Tecnologia de Polímeros, 2017.

1. Poliamida . 2. Celulose microfibrilada. 3.
Nanocompósitos. 4. Modificação química. 5. Titanização.
I. Marques, Maria de Fátima Vieira, orient. II.
Melo, Renato Pereira de, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os
dados fornecidos pelo(a) autor(a).

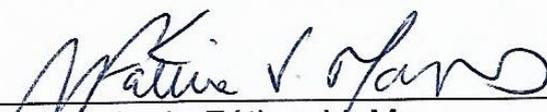
BRUNO DE PAULA AMANTES

**COMPOSITO DE POLIAMIDA-6 COM CELULOSE MICROFIBRILADA A
PARTIR DA JUTA**

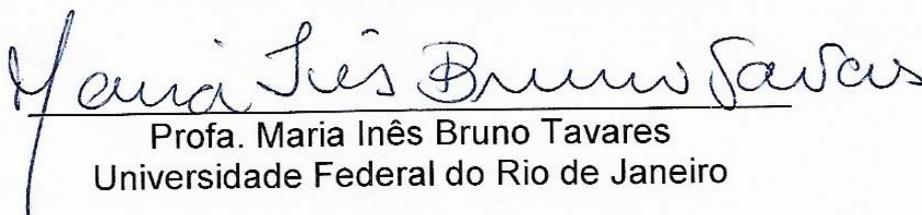
Tese submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte para obtenção do grau de Doutor em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Aprovada em: 22/02/2017

BANCA EXAMINADORA



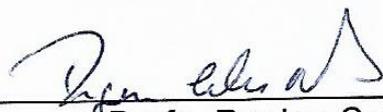
Prof. Maria de Fátima V. Marques
Universidade Federal do Rio de Janeiro



Prof. Maria Inês Bruno Tavares
Universidade Federal do Rio de Janeiro



Prof. Emerson Oliveira da Silva
Universidade Federal do Rio de Janeiro



Prof. Regina Celia Reis Nunes
Universidade Federal do Rio de Janeiro



Prof. Edwin Gonzalo Azero Rojas
UNIRIO

*Dedico este trabalho à minha mãe
por todo o suporte para o sucesso
desta tese.*

AGRADECIMENTOS

- * Em primeiro lugar a Deus, por me trazerem, confiança, perseverança e mostrar por aonde devo seguir nos momentos mais obscuros da vida.
- * A minha maravilhosa Mãe Ana Maria de Paula Amantes, que sofreu com meus sofrimentos, que vibra nas minhas vitórias e mostra nas derrotas uma nova perspectiva da vida, além de todo o carinho e compreensão dada.
- * A minha namorada e companheira de longa data, Letícia, que me acompanhou em toda jornada percorrida aqui no IMA.
- * Aos meus irmãos pelo apoio, atenção e companheirismo
- * A minha queridíssima orientadora Professora Maria de Fátima Vieira Marques que de uma forma bem carinhosa nos nutri com conhecimento e nos conduz de forma majestosa e louca através da orientação.
- * Aos meus irmãos Luiz Rodolfo, Elaine Pires e Elizângela Pires
- * Agradeço ao meu co-orientador Renato Pereira de Melo, pelo apoio na empreitada chamada TESE de Doutorado.
- * A todos da família do J122 e da famosa salinha J132, que cabe mais gente que o IMA é capaz de supor.
- * Aos amigos pra vida toda Igor Lopes, Homero Piresa, Debora Duarte, Gennecy, Erika Alegrio que iniciaram na pós graduação do IMA junto comigo.
- * Aos amigos companheiros do J122 Luiz Felipe, Vital, Vinícius, Débora Duarte, Jeferson, Renato Melo, Renato Jonas, Patrícia, Lidiane, Letícia, Renata, Jonathan, Isabela, Leonardo, Juliana, Suellem, Priscila, Rafael
- *
* Aos amigos que em momento de discussão de resultados me deram apoio fundamental para o sucesso da discussão: José Carlos Dutra Filho, Lívia Menezes, Ranielle de Oliveira, Léa Lopes, Amanda Melo, Jorge Chimanowsky, Leonardo Ferreira, Luiz Felipe da Mota, Flavio James, Paulo Rangel, Daniela França e Sibeles Cestari.

- * Agradeço as antigas bibliotecárias do IMA, Maria Helena e Patricia, pela amizade e ajuda prestada mesmo não pertencendo mais ao instituto.
- * Agradeço à Dra. Léa Lopes e Juliana Oliveira, pela realização das análises de Reologia, TG/DTG e DSC.
- * Agradeço ao Laboratório de Soluções em Relaxometria, em especial ao Funcionário Roberto Neto, pelo fundamental apoio nas análises.
- * Agradeço a Mariana Amorim de Almeida, pela realização da análise de FTIR.
- * Agradeço a Dalvanira Caetano Pinheiro pela realização dos ensaios de DMA, pela amizade e toda atenção dada ao trabalho.
- * Aos vigilantes Sr. Wilson e Sr. Olival pela amizade e cordialidade de todos os dias.
- * A toda equipe de limpeza pela simpatia diária durante o trabalho, mesmo em momentos difíceis.
- * Aos amigos de longa data, mas que nunca me abandonaram.
- * Aos professores, funcionário e alunos do IMA que de alguma forma ajudaram para que esta dissertação fosse realizada.
- * Agradeço ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano e à Universidade.

“A Persistência é o menor caminho do êxito”

(Charles Chaplin)

RESUMO

No presente trabalho foi estudada a obtenção de nanocompósitos de poliamida-6 contendo celulose nanofibrilada através de mistura no estado fundido em extrusora. Inicialmente as fibras de juta foram purificadas, hidrolisadas e modificadas com isopropóxido de titânio (Tip) e aminopropilsilano (APTMS), bem como com as duas modificações. As imagens de SEM das fibras mostraram a diminuição do seu diâmetro após os tratamentos químicos e as fibras modificadas com Tip apresentaram superfície contendo nanoesferas de TiO_2 . A morfologia da fibra duplamente tratada mostrou a presença de esferas menores de TiO_2 , além de um recobrimento com silano. Houve aumento do teor de cristalinidade das fibras com a redução da fase amorfa e a modificação superficial. O índice de amplitude medido por NMR mostrou uma maior quantidade de hidroxilas disponíveis para a fibra duplamente modificada, acompanhada de um maior tempo de relaxação. As modificações da superfície da fibra reduziram a absorção de água, bem como o aumento da resistência à degradação térmica. As imagens de SEM dos compósitos comprovaram a presença de fibras com diâmetro nanométrico dispersas na matriz da PA6. O aumento da velocidade de rotação da rosca da extrusora aumentou o grau de cristalinidade para os compósitos com as fibras modificadas. As medidas termogravimétricas mostraram que o compósito contendo as fibras duplamente modificadas apresentou um aumento na temperatura máxima de degradação. O módulo de armazenamento aumentou para os compósitos com a inserção das fibras tratadas, sendo que a Tg diminuiu em alguns compósitos. Os compósitos mostraram maior comportamento pseudoplástico, especialmente em taxas de cisalhamento elevadas.

Palavras-chave: poliamida, celulose microfibrilada, nanocompósitos, modificação química, titanação, silanização.

ABSTRACT

In the present work, the preparation of nanocomposites of polyamide-6 containing nanofibrillated cellulose by melt blending in a extruder was studied. Initially the jute fibers were purified, hydrolyzed and modified with titanium isopropoxide (Tip) and aminopropylsilane (APTMS), as well as the two modifications. The SEM images of the fibers showed the decrease of their diameter after the chemical treatments and the fibers modified with Tip presented surface containing TiO₂ nanospheres. The morphology of the doubly-treated fiber showed the presence of smaller TiO₂ particles, besides a silane coating. There was an increase in the crystallinity content of the fibers with the reduction of the amorphous phase and the surface modification. The amplitude index measured by NMR showed a greater amount of hydroxyls available for the doubly- modified fiber, accompanied by a longer relaxation time. Modifications of the fiber surface have reduced water absorption as well as increased resistance to thermal degradation. The SEM images of the composites showed the presence of fibers with nanometer diameter dispersed in the PA6 matrix. Increasing the screw speed of the extruder improved the degree of crystallinity for the composites with the modified fibers. The thermogravimetric measurements showed that the composite containing the doubly-modified fibers showed an increase in the maximum temperature of degradation. The storage modulus increased for the composites with the insertion of the treated fibers, and the T_g decreased in some composites. The composites showed higher pseudoplastic behavior, especially at high shear rates.

Keywords: Polyamide, microfibrillated cellulose, nanocomposites, chemical modification, titanation, silanization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Micrografias de SEM x1000 das amostras: (a) APV2 através do fluxo; (b) APV2 ao longo do fluxo; (c) APV3 através do fluxo; (d) APV3 ao longo do fluxo. Erro! Indicador não definido.	
Figura 1: Estrutura química da celulose.	24
Figura 2: Estrutura hierárquica de biomassa de madeira e as características de microfibrilas de celulose.	25
Figura 3: Estrutura hierárquica da celulose e diversos tipos de nanocelulose.	28
Figura 4: Fluxograma básico das etapas e processos necessários para obtenção de nanocelulose e seus diversos tipos.	29
Figura 5: Classificação das principais fibras naturais.	37
Figura 6: Plantador de juta da várzea do município de Manacapuru/AM fazendo o corte das hastes.	38
Figura 7: Oxidação da lignina não reagida pelo dióxido de cloro.	33
Figura 8: Modificação da topografia da fibra vegetal provocada pelo tratamento alcalino	35
Figura 9: Efeito do tratamento ácido nas fibras celulósicas Erro! Indicador não definido.	
Figura 10: Imagens de AFM de <i>nanowhiskers</i> de celulose obtidas mostrando estruturas e diâmetros.	42
Figura 11: Processo de silanização a partir do processo de hidrólise de fibras naturais.	47
Figura 12: Processo de titanação, a partir do processo de hidrólise, e condensação na fibra natural.	48
Figura 13: Micrografias de SEM (a) fibra de celulose sem tratamento e (b) superfície de titânia revestida sobre uma fibra de celulose.	50
Figura 14: Imagem de FE-SEM das microfibrilas em suspensão aquosa.	52
Figura 15: Imagem de SEM de microfibrila individual em suspensão aquosa diluída (0,03 g microfibrilas. L ⁻¹).	52
Figura 16: Processo de individualização da fibra de celulose.	53
Figura 17: Difrátogramas de raios X de celulose microcristalina (MCC) e fibras de celulose, amostras L, H e U.	55
Figura 18: Imagens de SEM de microfibrilas isoladas a partir de fibras Lyocell (AR= razão de aspecto).	56
Figura 19: (a) Variação do grau de cristalinidade e (b) tensão na ruptura em função do tipo de tratamento químico de superfície utilizado no MFC e teor de fibra utilizado no preparo dos nanocompósitos.	57
Figura 20: Diferentes graus de adesão entre a matriz de PLA e MFC. (a) MFC sem tratamento; (b) PLA com MFC após pré-tratamento alcalino; (c) PLA com MFC quimicamente modificada com silano e; (d) PLA com MFC com pré-tratamento alcalino e posterior modificação química com silano.	58
Figura 21: Imagens de SEM de nanocompósitos de ACC (imagens superiores) em função de diferentes tempos de dissolução, e as características ópticas dos respectivos filmes (imagens inferiores)	60
Figura 22: À esquerda, vaso artificial de Nanogel de P(NIPAm-co-BMA) suportado em BNC e; à direita, estrutura do Nanogel de P(NIPAm-co-BMA) suportado em BNC, com imagem de TEM.	61
Figura 23: Reação de branqueamento da fibra de juta.	64
Figura 24: Mini extrusora dupla-rosca contra-rotante Haake Minilab.	67
Figura 25: Esquema das roscas para o sistema contra rotatória.	67
Figura 26: Sequência de pulsos Eco Sólido. Os índices x e y remetem às ciclagens de fase, onde x=0213 e y=1122.	70
Figura 27: Dispersão em água das fibras: a) JF, b) JF_Cl, c) JF_al, d) JF_ha, e) JF_Ti, f) JF_APTMS and g) JF_Ti+APTMS após 30 minutos de repouso.	75

Figura 28: Dispersão da fibra JF_ha em: a) água, b) metenol e c) isobutanol após 30 minutos de repouso.	76
Figura 29: Micrografias de SEM das amostras (a) JF, (b) JF_Cl, (c) JF_al, (d) JF_ha com 500x (inserção de fotos da fibra seca) e 1000x de ampliação.	76
Figura 30: Micrografias de SEM das amostras (a) JF_Ti, (b) JF_APTMS, (c) JF_Ti+APTMS com 500x (com a foto da fibra seca inserida) e 1000x de ampliação.	79
Figura 31: Micrografias de FESEM da superfície da fibra JF_ha com (a) 40 000 e (b) 60 000 de ampliação.	80
Figura 32: Micrografias de FESEM da superfície da fibra JF_Ti com (a) 40 000 e (b) 80 000 de ampliação.	80
Figura 33: Micrografias de FESEM da superfície da fibra JF_APTMS com (a) 40 000 e (b) 60 000 de ampliação	81
Figura 34: Micrografias de FESEM da superfície da fibra JF_Ti+APTMS com (a) 40 000 e (b) 60 000 de ampliação.	81
Figura 35: Micrografia de SEM e espectro de EDS da fibra JF_Ti.	82
Figura 36: Micrografia de SEM e espectro de EDS da fibra JF_APTMS.	83
Figura 37: Micrografia de FESEM e espectro de EDS da fibra JF_Ti+APTMS.	84
Figura 38: Espectros de FTIR das amostras (a) JF, (b) JF_Cl, (c) JF_al e (d) JF_ha.	85
Figura 39: Espectros de FTIR das amostras (a) JF_ha, (b) JF_Ti, (c) JF_APTMS e (d) JF_Ti+APTMS.	86
Figura 40: Difratoogramas de raios X das amostras (a) JF, (b) JF_Cl, (c) JF_al e (d) JF_ha.	88
Figura 41: Difratoogramas de raios X das amostras (a) JF_ha, (b) JF_APTMS, (c) JF_Ti e (d) JF_Ti+APTMS.	Erro! Indicador não definido.
Figura 42: Índices de amplitude (IA) calculados a partir do sinal inicial de decaimento (M_0) obtido pela sequência de Eco Sólido e divididos pela massa de cada amostra.	91
Figura 43: Curvas de relaxação longitudinal obtidas por Inversão - Recuperação. As linhas sólidas representam o ajuste para cada amostra de acordo com a Equação 3.	92
Figura 44: Curvas de TGA das amostras JF, JF_Cl, JF_al, JF_ha, JF_APTMS, JF_Ti e JF_Ti+APTMS.	94
Figura 45: Curvas de DTG das amostras JF, JF_Cl, JF_al, JF_ha, JF_APTMS, JF_Ti e JF_Ti+APTMS.	94
Figura 46: Curvas de isoterma das amostras JF, JF_al, JF_ha, JF_APTMS, JF_Ti e JF_Ti+APTMS.	96
Figura 47: Micrografias de SEM da matriz PA6 pura em ampliações de (a) 1000x, (b) 5000x e (c) 40000x.	98
Figura 48: Micrografias de SEM dos compostos de PA6 com as fibras (teor de 5% m/m): C.ha (a; b; c), C.Ti (d; e; f), C.APTMS (g; h; i) e C.Ti+APTMS (j; k; l) nas velocidades 80, 100 e 120 rpm disposta de cima para baixo, respectivamente, e ampliação de 1000X.	99
Figura 49: Micrografias de SEM C.ha (a; b; c), C.Ti (d; e; f), C.APTMS (g; h; i) e C.Ti+APTMS (j; k; l) nas velocidades 80, 100 e 120 rpm disposta de cima para baixo respectivamente e ampliação de 5.000X.	101
Figura 50: Micrografias de SEM C.ha (a; b; c), C.Ti (d; e; f), C.APTMS (g; h; i) e C.Ti+APTMS (j; k; l) nas velocidades 80, 100 e 120 rpm disposta de cima para baixo respectivamente e ampliação de 20.000X.	104
Figura 51: Micrografia de SEM do compósito C.ha120.	106
Figura 52: Micrografia de SEM do compósito C.Ti100.	106
Figura 53: Micrografia de SEM do compósito C.APTMS100.	107
Figura 544: Micrografias de SEM do compósito (a) C.Ti+APTMS80 e (b) C.Ti+APTMS120.	107
Figura 55: Termogramas de DSC do segundo aquecimento da PA, em velocidades de rosca diferentes 80, 100 e 120 rpm.	109
Figura 56: Termogramas de DSC do segundo aquecimento dos nanocompósitos, em velocidades de rosca diferentes 80, 100 e 120 rpm.	110

Figura 57: Curvas de TG da PA6 e dos compósitos comparando as velocidades de processamento.	113
Figura 58: Curvas de DTG da PA6 e dos compósitos comparando as velocidades de processamento.	114
Figura 59: Curvas de E' em função da temperatura nas velocidades de processamento (a) 80, (b) 100 e (c) 120 rpm.	118
Figura 60: Curvas de Tan δ em função da temperatura nas velocidades de processamento (a) 80, (b) 100 e (c) 120 rpm.	119
Figura 61: Módulo de armazenamento da PA6 e dos nanocompósitos de PA6, em função da varredura de deformação, a frequência constante de 1 Hz a 230 °C. PA6 100 (a), C.ha100 (b), C.Ti100 (c), C.APTMS100 (d) e C.Ti+APTMS100 (e).	120
Figura 62: Viscosidade complexa em função da frequência para PA6 e nanocompósitos.	121
Figura 63: - Módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') em função da frequência para PA-6 e nanocompósitos. PA6 100 (a), C.ha100 (b), C.Ti100 (c), C.APTMS100 (d) e C.Ti+APTMS100 (e).	122

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades da PA-6 (LI, Y. et al., 2005; RAJESH; BIJWEE, 2005; MĂRIEȘ, 2011) (Adaptado)	22
Tabela 2: Bandas de absorção para os grupos funcionais de celulose, hemicelulose e lignina.	27
Tabela 3: Dimensões das estruturas da celulose.	30
Tabela 4: Composição química de algumas fibras vegetais (% m/m).	38
Tabela 5: Diâmetro, tensão na ruptura e módulo elástico de diversas fibras.	39
Tabela 6: Silanos utilizados para os compósitos de fibras naturais / polímeros: estruturas químicas, organofuncionalidades e matrizes de polímeros alvo.	46
Tabela 7: Apresentação dos códigos das amostras e seus respectivos tratamentos.	74
Tabela 8: Índice de cristalinidade e tamanho dos domínios cristalinos da fibra natural, purificada e modificada.	89
Tabela 9: Propriedades térmicas das fibras de juta original, purificadas e modificadas	95
Tabela 10: Decomposição das fibras de juta, purificadas e modificadas, sob nitrogênio.	97
Tabela 11: Códigos dos compósitos e sua composição.	97
Tabela 12: Resultados obtidos a partir dos termogramas de DSC.	111
Tabela 13: Resultados de TG e DTG comparando o efeito do processamento.	115
Tabela 14: Resultados de TG e DTG comparando o efeito do processamento.	116
Tabela 15: Resultados de DMA da PA6 e dos compósitos.	117

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APTMS – 3-(aminopropil trimetoxsilano)

CI – índice de cristalinidade

CNF – Nanofibra de Celulose

CNW – Celulose nanowhiskers

DSC – calorimetria diferencial de varredura

DMA- análise dinâmico-mecânica

ECF - (*Elementary Chlorine Free*/Livre de Cloro Elementar)

FTIR - espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

IA – índice de Amplitude

MNR – Ressonância Nuclear Magnética

PA6- poliamida-6

SEM – microscopia eletrônica de varredura

TCF (*Totally Chlorine Free*/Totalmente Livre de Cloro)

TG/DTG - análise de termogravimetria/ termogravimetria derivativa

Tg - temperatura de transição vítrea

Tip – Isopropoxido de Titânio

T_m - temperatura de fusão

X_c – grau de cristalinidade

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVO	20
2.1	OBJETIVO GERAL	20
2.2	OBJETIVOS ESPECIFICOS	20
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1	MATRIZ POLIMÉRICA: POLIAMIDA-6 (PA6)	21
3.2	CELULOSE	24
3.3	NANOCELULOSE	27
3.4	TRATAMENTOS QUÍMICOS	31
3.4.1	Branqueamento	31
3.4.2	Tratamento Alcalino	33
3.5	FONTES DE CELULOSE	36
3.5.1	Hidrólise Ácida	39
3.5.2	Tratamento com Silano	44
3.5.3	Titanação	48
3.6	MÉTODO DE ISOLAMENTO DE NANOCELULOSE A PARTIR DE FIBRAS VEGETAIS	50
3.6.1	Explosão de vapor	51
3.6.2	Crio-esmagamento (<i>Cryo-Crushing</i>)	51
3.6.3	Sonicação	53
3.7	NANOCOMPÓSITOS COM NANOCELULOSE	56
4	MATERIAIS, MÉTODOS E CARACTERIZAÇÕES	61
4.1	MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	61
4.1.1	Materiais	61
4.1.2	Equipamentos	62
4.2	MÉTODOS	63
4.2.1	Tratamento físico aplicado à fibra de Juta	63
4.2.2	Branqueamento com Clorito de Sódio (NaClO₂)	63
4.2.3	Tratamento Alcalino	64
4.2.4	Hidrólise Ácida	64
4.2.5	Titanação	65
4.2.6	Silanização	65
4.2.7	Dupla modificação com Tip e APTMS	66
4.2.8	Obtenção do nanocompósitos com PA6	66
4.3	CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS OBTIDAS	67
4.3.1	Análise visual	67

4.3.2	Microscopia Eletrônica de varredura (SEM)	68
4.3.3	Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)	68
4.3.4	Difratometria de Raios X (XRD)	68
4.3.5	Medidas de NMR de baixo campo	69
4.3.6	Análise Termogravimétrica (TGA)	71
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS	71
4.4.1	Microscopia Eletrônica de varredura	71
4.4.2	Análise Termogravimétrica	72
4.4.3	Análise Termo Dinâmico-Mecânica (DMTA)	72
4.4.4	Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)	72
4.4.5	Reologia	73
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS	74
5.1.1	Análise visual de decantação das suspensões	74
5.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	76
5.1.3	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	84
5.1.4	Difratometria de Raios X	87
5.1.5	Análise de NMR de baixo campo	90
5.1.6	Análise termogravimétrica (TG/DTG)	93
5.1.6.1	Isotermas das fibras tratadas em atmosfera de N ₂	95
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS	97
5.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura	97
5.2.2	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	108
5.2.3	Análise Termogravimétrica (TGA)	112
5.2.1	Análise Termo Dinâmico-Mecânica (DMTA)	116
5.2.2	Reologia	119
6	CONCLUSÕES	124
7	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	124
	REFERÊNCIAS	126
	APÊNDICE A – TERMOGRAMAS INDIVIDUAIS DAS FIBRAS DE CELULOSE	142
	APÊNDICE B – TERMOGRAMAS INDIVIDUAIS DAS ISOTERMAS	146

1 INTRODUÇÃO

A presente Tese é uma continuação de pesquisas desenvolvidas nesse Instituto, portanto, as metodologias foram desenvolvidas mediante estudos prévios da literatura e resultados promissores obtidos pelo grupo.

Nanotecnologia e nanomateriais são de grande importância para a indústria a fim de melhorar o desempenho de peças técnicas e produtos finais, bem como satisfazer as necessidades dos consumidores e requisitos regulamentares (KIZILTAS et al., 2013). Nanocompósitos poliméricos representam uma classe de compósitos em que as cargas presentes na matriz do polímero encontram-se dispersas em dimensões nanométricas. Nesta escala, mesmo em pequenas quantidades, a presença destas cargas promove melhorias nas propriedades mecânicas, térmicas e físico-químicas dos polímeros, em comparação aos polímeros puros e aos compósitos poliméricos tradicionais. Os nanocompósitos apresentam algumas outras vantagens sobre os compósitos tradicionais. Devido ao baixo conteúdo de carga, não há perda da processabilidade e nem variação acentuada da densidade do produto final. A dispersão em nível nanométrico aumenta a área de contato entre a carga e a matriz polimérica (interface), melhorando a adesão entre as mesmas. Além disso, devido à carga ter dimensões tão reduzidas, o material resultante pode ter transparência óptica (ZHANG; WILKIE, 2003). O crescente interesse por materiais nanoparticulados, e também pelos nanofibrilados, ganhou notoriedades nos últimos 30 anos. Tal interesse não foi diferente para a nanocelulose e suas diversas variações.

A celulose constitui-se na maior fonte de polímero natural no planeta. Sua principal origem é de fibras vegetais. Suas aplicações, que variam desde majoritariamente a indústria de papel e celulose, passando pela de alimentos, automobilística, embalagens, farmacêutica e, até mesmo, a de geração de energia, faz com que esta seja uma das maiores indústrias do complexo químico em todo o mundo. O uso extensivo de celulose é devido à sua ampla disponibilidade, renovabilidade, baixa densidade, natureza benigna para o ambiente (não toxicidade), excelentes propriedades mecânicas e potencial modificação superficial. Por outro lado, a baixa

resistência térmica e alta hidrofiliçidade limita sua aplicação (KIZILTAS et al., 2013; LAVOINE et al., 2012).

Inúmeros tratamentos químicos e mecânicos têm sido tentados para purificar, modificar a superfície e isolar as nanofibras de celulose (CNFs). As fibras vegetais são na verdade compósitos de celulose (um polímero natural semicristalino) e componentes amorfos, principalmente lignina e hemicelulose. A purificação da celulose requer a retirada desses componentes amorfos e a fibrilação, liberando as CNFs (CHEN; YU; LIU, 2011; CHEN et al., 2011; KLEMM et al, 2005; HULT; LARSSON; IVERSEN, 2000; ROSA et al, 2010).

Por sua vez, o óxido de titânio tem sido de grande interesse porque é um material não tóxico e biocompatível e possui atividade antibacteriana, atuando como fotocatalisador da degradação de materiais orgânicos. O revestimento de TiO₂ em fibras vegetais é um processo com bom potencial na indústria têxtil por suas propriedades, tais como auto-limpeza para a decomposição de sujeira orgânica, poluentes ambientais e microrganismos nocivos, mas para isso há necessidade de radiação UV para sua aplicação antibacteriana (CHRISTENSEN et al, 2003; O'REGAN et al, 1990; SUNADA et al, 1998; ŠUTÝ et al, 2012). Por outro lado, os silanos são reconhecidos como agentes de acoplamento eficientes amplamente utilizados na formulação de polímeros e adesivos. Eles foram aplicados com sucesso em cargas inorgânicas, tais como fibra de vidro e sílica para reforçar compósitos poliméricos. As estruturas bifuncionais de silanos também têm sido de interesse em aplicá-las aos compósitos de polímero/fibra natural, uma vez que tanto fibra de vidro como fibra natural possui grupos hidroxila reativos (DAOUD; XIN; ZHANG, 2005; KALIA; KAITH; KAUR, 2009). Apesar de todo o cenário promissor, a fabricação e modificação química dos diversos tipos de nanocelulose constituem desafios ainda a serem conquistados para a redução dos custos finais dos materiais, principalmente na questão dos custos de fabricação, com o foco em processos com baixa intensidade energética.

É proposta desta Tese a preparação de nanocompósito de poliamida-6 (PA6) contendo fibras de celulose nanofibrilada a partir da juta. A execução desta proposta consiste em purificar, fragilizar e modificar a fibra de juta a fim que ocorra a

fibrilação, ou seja, o surgimento de nanofibrilas (CNF) de celulose durante o processamento com a matriz polimérica em extrusora.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desta Tese foi a obtenção de nanocompósitos de PA6, contendo celulose nanofibrilada através de mistura no estado fundido em extrusora. Foram utilizadas fibras purificadas, hidrolisadas e modificadas em laboratório, a partir da fibra de juta, no preparo dos nanocompósitos, que tiveram suas propriedades aferidas e comparadas com a matriz pura.

2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Extração das frações amorfas da fibra de juta a partir do branqueamento com solução acidificada de clorito de sódio (NaClO_2) e por tratamento com solução alcalina diluída de NaOH.
- Fragilização da fibra, previamente purificada, por hidrólise ácida.
- Resuspensão das fibras hidrolisadas em metanol e isobutanol.
- Avaliação das condições de processamento na obtenção dos nanocompósitos de PA6 com as fibras obtidas por extrusão, variando-se a velocidade de rotação da rosca, mantendo-se o tempo, temperatura e modo de rotação da rosca (em contra-rotacional) constante, fixando o teor de fibra em 5% em massa.
- Determinação das propriedades morfológicas, dinâmico-mecânicas e térmicas dos materiais obtidos em diferentes condições de processamento quanto à rotação (80, 100 e 120 RPM).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 MATRIZ POLIMÉRICA: POLIAMIDA-6 (PA6)

As poliamidas (nylons) são conhecidas por serem termoplásticos de engenharia altamente resistentes. Embora sejam dúcteis à temperatura ambiente, tornam-se frágeis sob condições severas, tais como altas taxas de deformação e/ou baixas temperaturas. Isto é devido à baixa resistência à propagação de fendas das poliamidas. Poliamida-6 (PA-6), $[-(\text{CH}_2)_5\text{CONH}]_n-$ é preparada por polimerização por abertura de anel (ROP) de ϵ -caprolactama e é muito usada em fabricação de componentes técnicos para a indústria automotiva (RAJESH e BIJWE, 2005). Sua estrutura com cadeias regulares tem elevada tendência à cristalização, também proporciona elevada resistência mecânica, resistência ao impacto e possui fácil processabilidade. A Tabela 1 apresenta algumas propriedades da PA-6 (AL-RAWAJFEH et al., 2006).

São encontrado na literatura estudos sobre misturas de poliamida-6 e estes estudos compreendem: copolímero de caprolactama/caprolactona, poliamidas aromáticas, poli(álcool vinílico), poliamidas alifáticas, poli(2-vinil piridina), poli(ácido acrílico), poli(óxido de fenileno), poli(óxido de etileno), policarbonato, policaprolactona (PCL), poliacrilatos, quitosana, e poliéster líquido cristalino (AL-RAWAJFEH et al., 2006).

Embora a PA-6 apresente boas propriedades, há uma grande desvantagem na obtenção de compósitos com fibras naturais. Tais fibras possuem temperatura de degradação inferior a do polímero, e tal problema é um fator preponderante na escolha desse polímero no presente estudo, uma vez que, pretende-se, através de tratamentos aplicados às fibras, melhorar as propriedades térmicas das mesmas, para obter propriedades melhoradas do material final.

Na literatura encontram-se trabalhos sobre a obtenção de nanocompósitos reforçados com nanoargilas (GOITISOLO et al., 2009; LIM et al. 2010). Porém, poucos trabalhos foram elaborados sobre o uso de fibras vegetais como reforço em

poliamidas, ainda mais na forma de celulose microfibrilada, porém alguns trabalhos publicados fundamentam tal pesquisa.

Tabela 1: Propriedades da PA-6.

Propriedades	PA-6
Densidade (Kg/m ³)	1130 - 1150
Resistência à ruptura (MPa)	80-90
Alongamento na ruptura (%)	23-50
Resistência à flexão (MPa)	50-115
Módulo de elasticidade à tração (MPa)	3200
Módulo de flexão (MPa)	2200
Temperatura de fusão °C	218-220

Fonte: LI, Y. et al. (2005); RAJESH; BIJWEE (2005); MĂRIEȘ (2011).

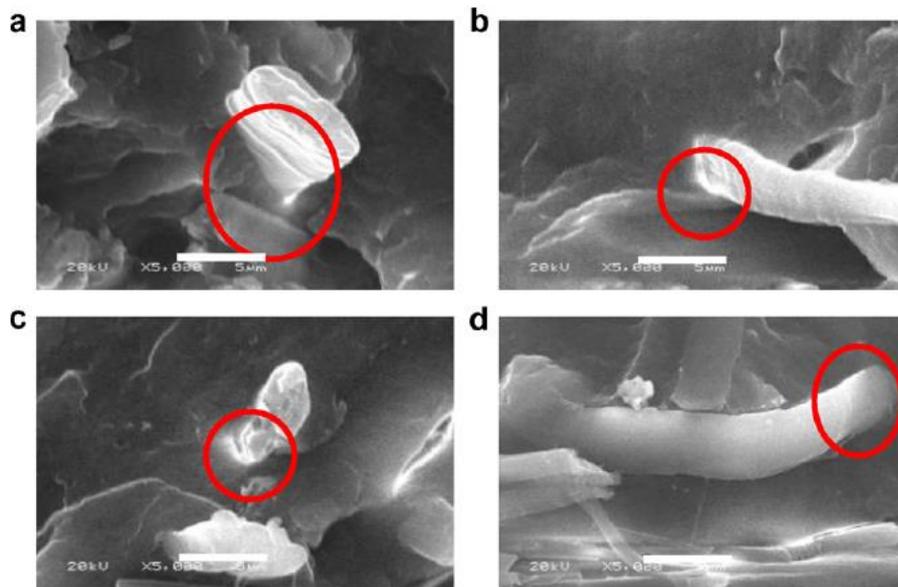
Arcaya e colaboradores (2009) obtiveram compósitos de PA-6 e PA-6,6 reforçadas com fibras de juta, linho, polpa de madeira e fibras de celulose pura. O uso da PA-6 no estudo foi realizado para prever o comportamento com a PA-6,6. Os testes de tração e flexão mostraram que todas as fibras naturais foram eficientes no reforço da matriz de PA-6 nas concentrações de 20 a 40%. Entretanto, a fibra de celulose pura teve melhor desempenho.

Santos e colaboradores (2007) também mostraram ser possível obter materiais com bom desempenho usando 20% de fibras naturais (curauá) como reforço. O rendimento do compósito obtido foi inferior ao compósito com o mesmo teor de fibra de vidro. Porém a resistência ao impacto, contração no molde e temperatura de deflexão térmica foram muito semelhantes e, aliados à baixa densidade, permitem em alguns casos sua aplicação em substituição à fibra de vidro.

Micrografias de SEM da superfície criofraturada dos compósitos com 20% em massa de fibra de curauá úmida (APV2) e seca (APV3), tanto na direção, quanto transversalmente ao sentido do fluxo, foram analisadas de modo a se estudar a adesão entre as fibras e a matriz polimérica (Figura 1). Em ambos os casos, observa-se uma boa molhabilidade entre matriz e fibra, evidenciando uma boa

adesão. Isto claramente indica que a secagem das fibras não é necessária e a umidade acaba auxiliando a adesão com estes compósitos. A umidade presente nas fibras pode causar uma hidrólise parcial da PA 6 em altas temperaturas, formando terminais de ácidos carboxílicos. Estes são mais compatíveis com os grupos OH da celulose das fibras ou podem reagir com estes grupos formando ésteres (SANTOS et al., 2007).

Figura 1: Micrografias de SEM x1000 das amostras: (a) APV2 através do fluxo; (b) APV2 ao longo do fluxo; (c) APV3 através do fluxo; (d) APV3 ao longo do fluxo.



Fonte: SANTOS, P.A. et al. (2007).

Tajvidi e Feizmand (2010) citaram que as pesquisas sobre a obtenção de compósitos de nylon (poliamida) reforçado com fibras naturais são muito raras, devido à dificuldade e sensibilidade do sistema ao processamento frente às temperaturas de degradação térmica das fibras celulósicas.

Arcaya e colaboradores (2009) obtiveram compósitos de PA 6,6 com diferentes tipos de fibras celulósicas, incluindo juta e fibra de madeira. As propriedades de estabilidade térmica das fibras após o tratamento foram analisadas por termogravimetria, mostrando que as fibras após tratamento adequado apresentaram muito pouca perda mássica à temperatura de 300 °C. Os resultados de propriedades mecânicas dos compósitos de PA 6,6/fibras celulósicas mostraram também que os módulos de tração e flexão em geral aumentaram significativamente.

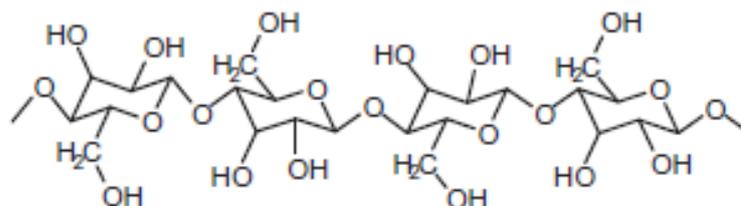
3.2 CELULOSE

As fibras celulósicas podem ser obtidas de diversos vegetais, sendo constituídas principalmente por celulose, lignina e hemicelulose, além de componentes em menor teor como pectina e ceras. A lignina é amorfa e altamente complexa, e acredita-se que as unidades estruturais de suas moléculas são derivadas de 4-hidróxi-3-metil fenil propano, sendo considerado um polímero termoplástico. Exibe temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de 90 °C e temperatura de fusão de 170 °C, não é hidrolisada por ácido, mas é solúvel em álcali a quente. Já a hemicelulose compreende um grupo de polissacarídeos compostos da combinação de anéis de açúcares de 5 e 6 carbonos, apresentando grau de polimerização de 50 - 300, enquanto o da celulose nativa é de 10 - 100 vezes maior. Sendo parcialmente solúvel em água e higroscópica, a hemicelulose é solúvel em álcali e facilmente hidrolisada em ácidos (LI et al., 2007; JOHN; ANADJIWALA, 2008).

A celulose é um polímero natural que consiste em unidades repetitivas de anidro-d-glicose ligadas entre si por ligações β -1,4-glicosídicas nas posições C₁ e C₄. Seu grau de polimerização está em torno de 10000. Cada unidade repetitiva contém 3 hidroxilas, como mostra o esquema da Figura 2, responsáveis pelas interações inter e intramolecular do tipo ligações de hidrogênio, que desempenham um papel de destaque na formação da rede cristalina que também governam as propriedades físicas da celulose.

A celulose no estado sólido forma uma estrutura microcristalina com regiões altamente ordenadas, isto é, cristalinas, e regiões de baixa ordenação (amorfas) (JOHN; ANANDJIWALA, 2008; LI; TABIL; PANIGRAHI, 2007).

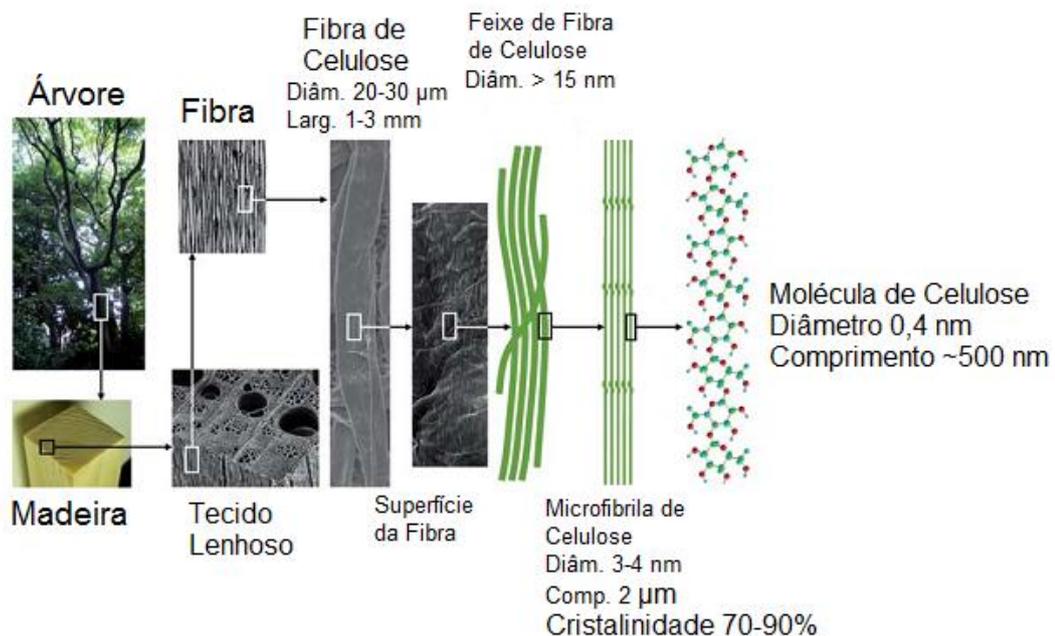
Figura 2: Estrutura química da celulose.



Fonte: PARK, J.M. et al. (2008).

As cadeias de celulose estão organizadas de modo a formar nanocristais compactos (*whiskers*) estabilizados por interações inter e intramoleculares de ligações hidrogênio, que tornam os nanocristais completamente insolúveis em água. Os nanocristais de celulose estão ligados por segmentos amorfos de holocelulose (combinação de hemicelulose com celulose), e formam micro/nanofibras que constituem fibras individuais de celulose (TONOLI et al., 2012). As cadeias de celulose são organizadas segundo a arquitetura das estruturas hierárquicas únicas de fibra vegetal. São cadeias lineares de glucana que formam microfibrilas de celulose cristalina de 3-4 nm de largura consistindo de 30-40 cadeias de celulose. Formam-se feixes de microfibrilas, que constituem a parede de celulose e, portanto as fibras formam o tecido vegetal de árvores ou de outras plantas. Além da celulose, as fibras vegetais compreendem a hemicelulose e a lignina para reforçar os organismos vivos da planta, como ilustrado na Figura 3 (ISOGAI et al., 2011).

Figura 3: Estrutura hierárquica de biomassa de madeira e as características de microfibrilas de celulose.



Fonte: ISOGAI, A; SAITO, T.; FUKUZUMI, H. (2011).

A celulose apresenta seis diferentes tipos de polimorfismo: I, II, III_I, III_{II}, IV_I e IV_{II}, com a possibilidade de conversão de uma forma para outra. Por muito tempo, a celulose nativa (celulose I) tem atraído o interesse da comunidade científica na tentativa de elucidar sua estrutura cristalina (SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2004). A celulose I apresenta picos bem definidos no difratograma de raios X, o primeiro em 22,5° (2 θ) e

outros dois secundários em $14,5^\circ$ e $16,3^\circ$ (2θ) associados, respectivamente, com os planos cristalinos 101, $1\bar{0}1$ e 002 (BONDESON et al., 2006; PANTHAPULAKAL e SAIN, 2012).

A celulose apresenta seis diferentes tipos de polimorfismo: I, II, III_I, III_{II}, IV_I e IV_{II}, com a possibilidade de conversão de uma forma para outra. Por muito tempo, a celulose nativa (celulose I) tem atraído o interesse da comunidade científica na tentativa de elucidar sua estrutura cristalina (SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2004). A celulose I apresenta picos bem definidos no difratograma de raios X, o primeiro em $22,5^\circ$ (2θ) e outros dois secundários em $14,5^\circ$ e $16,3^\circ$ (2θ) associados, respectivamente, com os planos cristalinos 101, $1\bar{0}1$ e 002 (BONDESON et al., 2006; PANTHAPULAKAL e SAIN, 2012).

As microfibrilas possuem tipicamente diâmetros de cerca de 2-20 nm e comprimentos de 100-40000 nm, dependendo da fonte (MORÁN et al., 2008). Apesar de apresentarem dimensão em escala nanométrica, usa-se a designação microfibras, cujas estruturas são “agulhas” cristalinas (ORTIS et al., 2005). Segundo Morán e colaboradores (2008) as nanofibras apresentam diâmetros de 5-50 nm e comprimentos de vários milímetros, formadas por domínios cristalinos e regiões amorfas. Quando na forma cristalina, a celulose apresenta alta resistência à tensão (chegando a 10 GPa) e alto módulo de Young (superior a 130 GPa) (PANTHAPULAKAL; SAIN, 2012) e, por isso, apresenta elevado potencial na aplicação como reforço em diversos materiais.

Os componentes das fibras vegetais – principalmente lignina, hemicelulose e celulose – são caracterizados, especialmente, por espectrometria de absorção no infravermelho, pela qual é possível distinguir seus grupos funcionais em função de suas bandas de absorção, tal como é apresentado na Tabela 2.

Tabela 2: Bandas de absorção para os grupos funcionais de celulose, hemicelulose e lignina.

Componente da Fibra	Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo Funcional	Compostos
Celulose	4000 - 2995	Fibra-O-H	Estrutura da celulose
	2890	H-C-H	Alquil, alifático
	1640	O-H	Água absorvida
	1270 - 1232	C-O-C	Anel esquelético piranose
Hemicelulose	4000 - 2995	O-H	Ácido, álcool
	2890	H-C-H	Alquil, alifático
	1765 - 1715	C=O	Carbonila
	1180	O-H	C-OH
Lignina	4000 - 2995	O-H	Ácido, álcool
	1730 - 1700		Aromático
	1632	C=C	Estiramento de anel benzênico
	1613 - 1450	C=C	Esqueleto aromático
	1430	CH ₃ -O	Metóxi – O-CH ₃
	1270 - 1232	C-O-C	Aril-Alquil éter
	1215	C-O	Fenol
	1108	O-H	C-OH
900 - 700	C-H	Hidrogênio aromático	

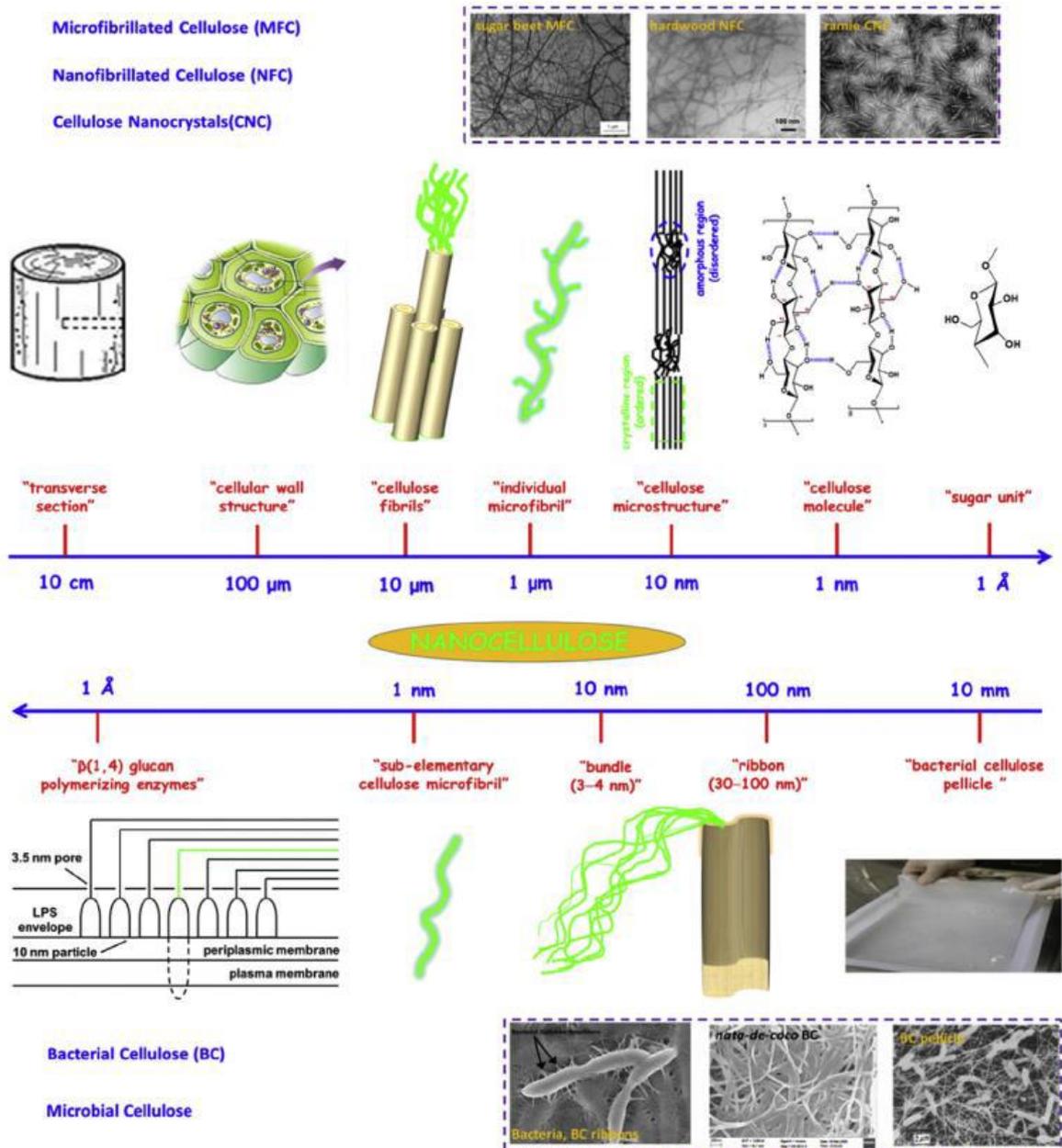
Fonte: MORÁN, J.I. et al. (2008).

3.3 NANOCELULOSE

Nanocelulose, em seus diversos tipos de morfologia, pode ser obtida por processos industriais químicos ou físicos, conforme observado no fluxograma da Figura 4 (REBOUILLAT; PLA, 2013). Quando adotados os processos químicos, estes se iniciam pela hidrólise parcial das cadeias de celulose, obtendo-se estruturas com alta cristalinidade, porém menor grau de polimerização (cadeias de celulose são rompidas na fase amorfa) chamadas de *whiskers*, ou NCC (SIQUEIRA et al., 2009; CORRÊA et al., 2010; TONOLI et al., 2012). Já com os processos mecânicos, como cisalhamento (SYVERUD et al., 2011), sonificação (CHEN et al., 2011), homogeneização em alta pressão (PÄÄKO et al., 2007), explosão de vapor (CHERIAN et al., 2010) e maceração (CHAKRABORTY et al., 2005), obtém-se

nanoestruturas com regiões amorfas e cristalinas. Em geral o processo mecânico, de maior consumo de energia, mostra-se como o mais limpo e melhor para a obtenção de MFCs.

Figura 4: Estrutura hierárquica da celulose e diversos tipos de nanocelulose.



Fonte: LIN, N.; DUFRESNE, A. (2014).

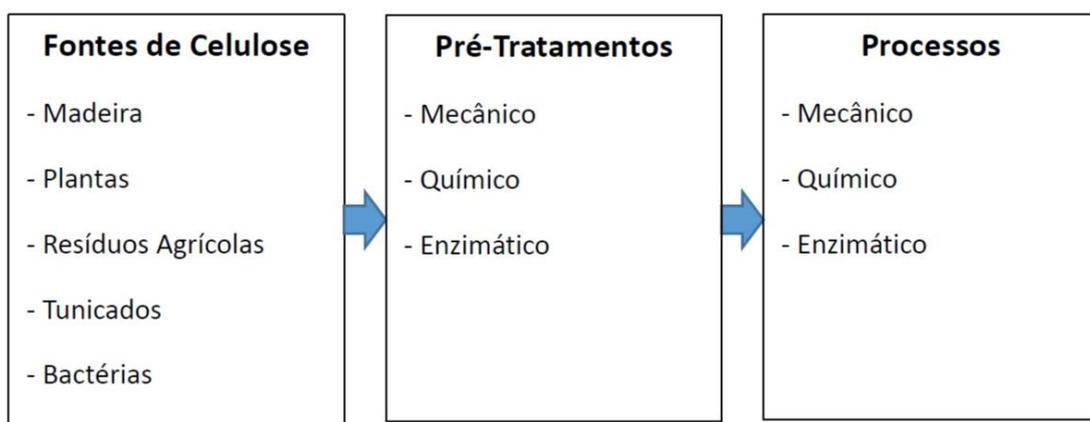
Outra fonte de celulose é a bacteriana, contudo, percebe-se que a nanocelulose bacteriana (BNC) normalmente tem uma maior diversidade de morfologias, fato corriqueiro em processos biológicos, onde o controle da produção torna-se mais

difícil em relação aos tradicionais processos utilizados nas operações unitárias (DURÁN et al., 2012).

As designações quanto às estruturas cristalinas de celulose são apresentadas de formas variadas por diferentes autores. Siró e Placket (2010) citaram as características da celulose microfibrilada (MFC) quanto ao comprimento, diâmetro e razão de aspecto (Tabela 3), além disso, informaram que vários termos são usados para descrever a MFC na literatura, incluindo: microfibrilas, agregados de microfibrilas, celulose microfibrilar, nanofibrilas, nanofibras, celulose nanofibrilar ou fibrilas.

As nanofibras de nanocristais de celulose (*whiskers*) podem ser obtidas de diversas espécies vegetais e biomassa, porém existem fontes das quais se obtêm nanofibras com elevadíssimo grau de pureza e cristalinidade, tal como a celulose obtida dos tunicados (animais marinhos) e a celulose bacteriana de culturas de espécies como *Acetobacter xylinum* (CHAKRABORTY et al., 2005; EICHHORN et al., 2010; GUHADOS et al., 2005; ŠTURCOVÁ et al., 2005; BONDESON et al., 2006; POMMET et al., 2008).

Figura 5: Fluxograma básico das etapas e processos necessários para obtenção de nanocelulose e seus diversos tipos.



Fonte: REBOUILLAT, S; PLA, F. (2013).

As celulosas cristalinas hidrolisadas consistem de hastes rígidas (*whiskers*), cujas características geométricas dependem da origem da fibra de celulose e das condições de processamento utilizadas para obtê-las (SAMIR et al., 2005). O

principal processo utilizado é a hidrólise ácida empregando em geral ácido sulfúrico em alta concentração, em torno de 65%, porém alguns autores citam a aplicação de pré-tratamento com solução de NaOH, responsável pela remoção da lignina, aumentando a área específica da fibra, o que torna os polissacarídeos mais suscetíveis à hidrólise ácida posterior (ALBANO et al., 2001, GOMES et al., 2007. LI et al., 2007; PARK et al., 2007; GAHLI et al., 2009). Essa, por sua vez, atua também sobre hemicelulose e pectina residuais, quebrando-as em açúcares, promovendo a liberação da celulose (ALEMDAR; SAIN, 2008). O ácido concentrado ataca principalmente as regiões amorfas da celulose, quebrando a macromolécula e reduzindo seu grau de polimerização, restando apenas os nanocristais de celulose.

Tabela 3: Dimensões das estruturas da celulose.

Estrutura celulósica	Diâmetro (D) (nm)	Comprimento (L) (nm)	Razão de aspecto (L/D)
Microfibrila*	2-10	>10.000	>1.000
Celulose microfibrilada (MFC)	10-40	>1.000	100-150
Celulose <i>Whisker</i>	2-20	100-600	10-100
Celulose microcristalina (MCC)**	1.000	>1.000	~ 1.000

*não foi ainda isolada, **não é nanocelulose

Fonte: SIRÓ, I.; PLACKETT, D. (2010).

Por outro lado, a celulose microfibrilada ou nanofibrilada é geralmente obtida por métodos termomecânicos, por hidrólise enzimática ou ainda por pré-tratamento químico combinado por um processo mecânico. Este tipo de estrutura possui grandes vantagens em relação aos *whiskers* para seu emprego como reforço em matrizes poliméricas, que são a razão de aspecto mais elevada e a estabilidade à degradação térmica. Há poucas propostas na literatura de se empregar hidrólise ácida controlada e cisalhamento mecânico na extrusora para a obtenção de MFC diretamente no processamento com a matriz polimérica (LUNZ et al., 2012).

Desse modo, torna-se imprescindível a aplicação de métodos de isolamento de celulose que sejam, de fato, eficientes, que possibilitem o controle sobre a remoção dos componentes amorfos da fibra vegetal e, por conseguinte, o controle sobre a estrutura cristalina da celulose a ser obtida, seu grau de polimerização e geometria.

3.4 TRATAMENTOS QUÍMICOS

3.4.1 Branqueamento

O branqueamento ocorre quando a matéria colorida é oxidada, solubilizada e removida ou os sítios cromóforos insaturados e/ou conjugados são alterados ou destruídos (SARKANEN, 1962).

O branqueamento da fibra celulósica do tipo *kraft* segue as exigências de mercado, ou seja, é realizado para obtenção de polpas de alvuras pré-estabelecidas, removendo da polpa substâncias que absorvem luz, como lignina. Melhorias substanciais foram realizadas nas últimas décadas quando se trata de branqueamento. O impacto ambiental por tonelada de pasta branqueada causada pelo branqueamento foi significativamente reduzido. Trinta anos atrás, cloro molecular era comumente usado para branqueamento de celulose.

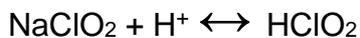
Foram desenvolvidos dois métodos sem o emprego de cloro, como o ECF (*Elementary Chlorine Free/Livre de Cloro Elementar*) e o TCF (*Totally Chlorine Free/Totalmente Livre de Cloro*), a fim de reduzir o impacto causado pelo branqueamento. O fator que distingue os dois processos é o uso de dióxido de cloro, que é usado no ECF, mas não no TCF. Para compensar a falta de dióxido de cloro, o método TCF adiciona dosagens mais altas de peróxido, ou emprega um processo suplementar com ozônio, tendo alto custo de implantação comparado ao ECF.

Atualmente, o método ECF, usando dióxido de cloro (ClO_2), é a tecnologia dominante, com uma participação de mercado de 87% da capacidade de celulose *kraft* branqueada em todo o mundo. O branqueamento TCF tem uma quota de mercado de apenas 3% e cerca de 10% da pasta *kraft* branqueada ainda é branqueada com cloro ou hipoclorito. Cerca de 7% da pasta *kraft* branqueada é produzida utilizando uma sequência de branqueamentos ECF ou TCF incluindo ozônio (JOUR; HALLDÉN; WACKERBERG 2013).

O clorito de sódio é um oxidante particularmente adequado para o branqueamento de fibras sintéticas (poliamidas, acrílicas, poliésteres) e celulósicas (artificiais e

naturais). A acidificação da solução aquosa de clorito de sódio resulta na conversão do clorito em ácido cloroso (HClO_2), metaestável, que pode se decompor e formar uma mistura com clorito (ClO_2^-), dióxido de cloro (ClO_2) e cloreto (Cl^-). A reação, portanto, gera uma solução oxidante.

As soluções aquosas de clorito de sódio são incolores a amarelo esverdeado e exibem um ligeiro odor de cloro. Enquanto o íon clorito é estável em solução aquosa, sob condições acídicas, há a associação do cátion hidrogênio H^+ no clorito formando um intermediário semi-estável, ácido cloroso (HClO_2), como mostrado na Equação 1. O ácido cloroso decompõe-se em dióxido de cloro (ClO_2), que se degrada ainda mais em clorito (ClO_2^-) e, finalmente, em cloreto (Cl^-). A extensão de cada uma das vias de degradação e assim a proporção de cada uma das espécies de oxiclreto depende em parte do pH da solução. Outros fatores, tais como a temperatura e a alcalinidade da água, também afetam a composição dos constituintes oxiclretados. A um pH na faixa de 2,3 - 3,2, o ácido cloroso (5 a 35%) é o ingrediente ativo principal produzido pela reação e está em equilíbrio com H^+ e o íon clorito (ClO_2^-) (65-95%).



Reação 1

As concentrações de ácido cloroso e seus produtos de degradação são determinadas pelo pH, e quanto menor for o pH maior será a concentração do ácido cloroso e mais oxidante será a solução.

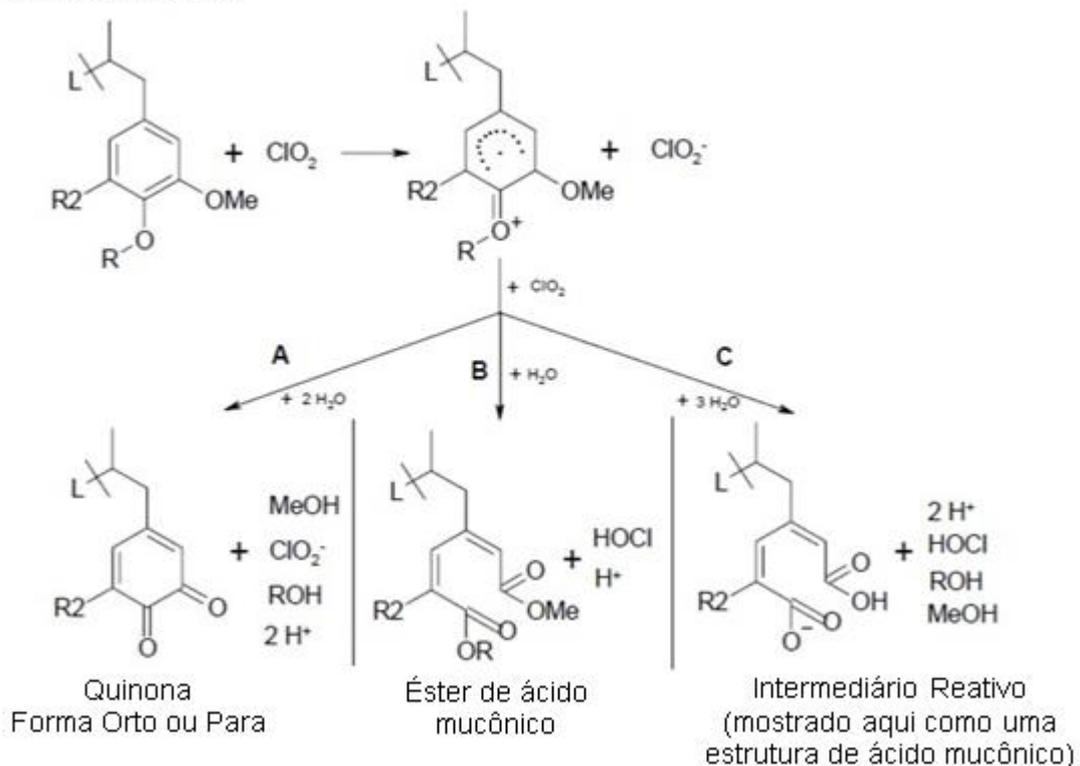
A lignina é modelada com pseudo-composto monomérico, como mostrado na Figura 6 pela molécula denominada Lignina não reagida. Esta simplificação permite a incorporação eficiente das características químicas e reações de várias estruturas de lignina, embora comprometendo a modelagem das características macromoleculares da lignina. O dióxido de cloro é conhecido por ser um oxidante de lignina muito seletivo, reagindo muito mais rapidamente com a lignina do que com os carboidratos da polpa. Consequentemente, presume-se que a celulose e a hemicelulose sejam principalmente inertes (TARVO, 2010; SVENSON et al., 2006).

É bem conhecido que o dióxido de cloro reage inicialmente com compostos fenólicos e não-fenólicos por uma reação de transferência de um elétron que resulta na

formação de clorito e um intermediário radical fenólico ou não-fenólico. O intermediário radical é ainda oxidado por dióxido de cloro para formar uma variedade de produtos de oxidação e ácido hipocloroso (HClO). Pressupõe-se que a reação entre o dióxido de cloro e a lignina prossiga através de três percursos paralelos (Figura 6). A reação produz uma quinona, um éster de ácido mucônico da lactona correspondente e um intermediário reativo (via C). A importância relativa dos caminhos de reação A-C depende da estrutura detalhada do substrato de lignina (TARVO, 2010; SVENSON et al., 2006).

Figura 6: Oxidação da lignina não reagida pelo dióxido de cloro.

Lignina não reagida



Fonte: TARVO, V. (2010).

3.4.2 Tratamento Alcalino

Mercerização, nome do tratamento alcalino com hidróxido de sódio, é um dos métodos mais utilizados de modificação de fibra natural (PARIDA; TRAÇO; DAS, 2013), e é capaz de remover os extraíveis amorfos das fibras celulósicas (JOHN; ANANDJIWALA, 2008; GOMES et al., 2008; GHALIL et al., 2009; GRAFOVA et al., 2011). Assim, a topografia da superfície da fibra é modificada, causando a fibrilação,

que é a quebra de ligações de hidrogênio entre as moléculas de celulose, formando as fibras de menor diâmetro, com maior área específica (GU, 2009).

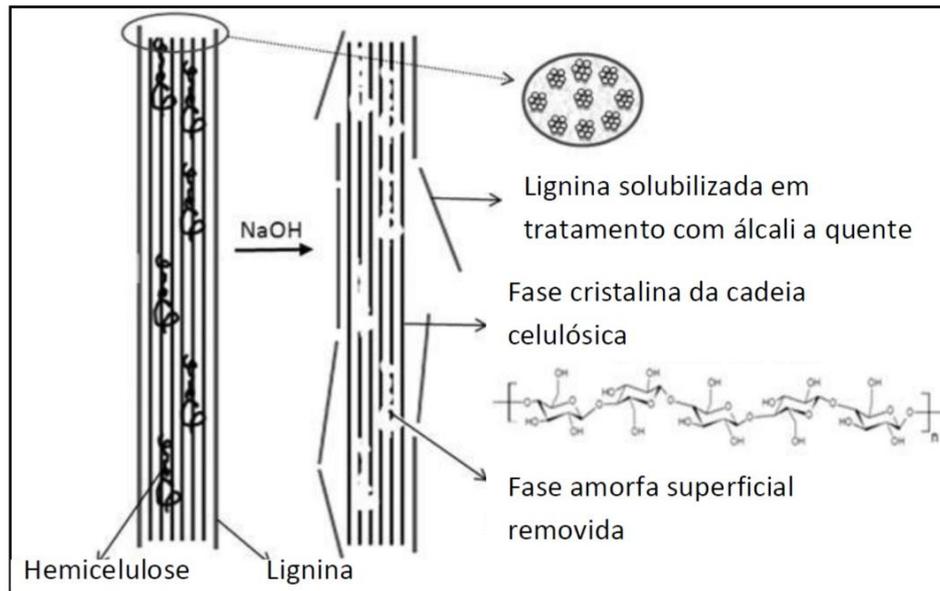
A ruptura das ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila leva ao aumento da rugosidade da superfície da fibra. Estas mudanças na estrutura e na composição química da fibra podem melhorar as suas propriedades.

O tratamento alcalino usando NaOH é aplicado para remoção de impurezas das fibras celulósicas. As mudanças na superfície da fibra permitem uma melhoria da sua adesão, ou seja, da interação física entre as fibras e a matriz polimérica e essa interação mecânica é chamada de ancoramento (HAQUE et al., 2009). Além disso, a remoção de extraíveis permite uma melhor dispersão das fibras na matriz de polímero. Vários estudos (LI; TABIL; PANIGRANI, 2007; WONG; YOUSIF; LOW, 2011; OSORIO; BARACALDO, 2011) relataram que o aumento da rugosidade da superfície da fibra, além de resultarem na melhoria da interação física, aumenta a quantidade de celulose exposta na superfície da fibra, aumentando o número de possíveis sítios de interação (Figura 7).

A literatura sugere que as propriedades de algumas espécies de plantas tratadas com uma solução de NaOH com concentração superior a 5% são dramaticamente afetadas (LI; TABIL; PANIGRAHI; 2007). Então, muitos pesquisadores relatam o emprego de uma solução de NaOH 5% (LI; TABIL; PANIGRAHI, 2007; GU, 2009; GRAFOVA et al., 2011; REDDY et al., 2013).

Pires e colaboradores (2012) estudaram fibras de juta tratadas com uma solução de hidróxido de sódio a 5% em temperatura ambiente durante 48h. Este tratamento promoveu a remoção parcial da hemicelulose e lignina, o que foi evidenciado pela análise de FTIR. Os compósitos de fibra de juta tratadas com resina epóxi apresentaram maiores módulos de armazenamento do que os da resina de epóxi puro e dos compósitos de fibras não tratadas.

Figura 7: Modificação da topografia da fibra vegetal provocada pelo tratamento alcalino.



Fonte: OLIVEIRA, P.F.; MARQUES, M.F.V. (2014).

Mishra e colaboradores (2013) estudaram os compósitos de poliéster reforçados com fibras tratadas com solução de NaOH 5% e relataram resistência à tração maior do que a dos materiais cujas fibras foram tratadas com NaOH a 10%. Islam, Ini & Gupta (2012) também concluíram que a utilização de uma solução de NaOH a 5% durante 4 h era a condição mais adequada para o tratamento de fibras de casca de coco utilizadas como reforço em matriz de polipropileno. Uma solução de NaOH a 5% também foi utilizada para o tratamento de fibras de folhas de banana, mas as fibras tratadas mostraram diminuição das propriedades mecânicas. Assim, de acordo com esses autores, as variações das propriedades das fibras de celulose estão relacionadas com a remoção de lignina e hemicelulose de suas superfícies, o que pode causar o enfraquecimento nas paredes externas das fibras.

No entanto, Hay et al. (2012) observaram uma melhoria da resistência à tração da fibra de palma mercerizada após a aplicação do tratamento com solução NaOH 6% a 95 °C durante 3 h. Esta melhoria foi considerada devida à remoção de impurezas na superfície da fibra e à redução do seu diâmetro.

Outras condições de tratamento são encontradas na literatura. Corrêa et al. (2010) trataram fibras de curauá com soluções de NaOH de concentrações 5% e 17,5% e

depois realizaram a hidrólise ácida com o objetivo de obter nanocelulose. Eles observaram que a mercerização com solução de NaOH 17,5% resultou na transformação da maioria da celulose com estrutura cristalina tipo I para o tipo II, enquanto que o tratamento com a solução de NaOH 5% manteve o polimorfismo original da fibra de curauá, isto é, o tipo I. O índice de cristalinidade da fibra tratada em NaOH 17,5% foi superior ao das fibras de curauá natural e tratada com NaOH a 5%. A fibra tratada com uma solução mais concentrada também apresentou maior resistência à degradação térmica.

Vários resultados diferentes mostram que mais estudos sobre o tratamento alcalino são necessários para diferentes espécies de plantas e aplicações. Desse modo, o efeito da mercerização em diferentes concentrações, tempos e temperaturas tem sido estudado para os vários tipos de fibras naturais (NITTA et al., 2011).

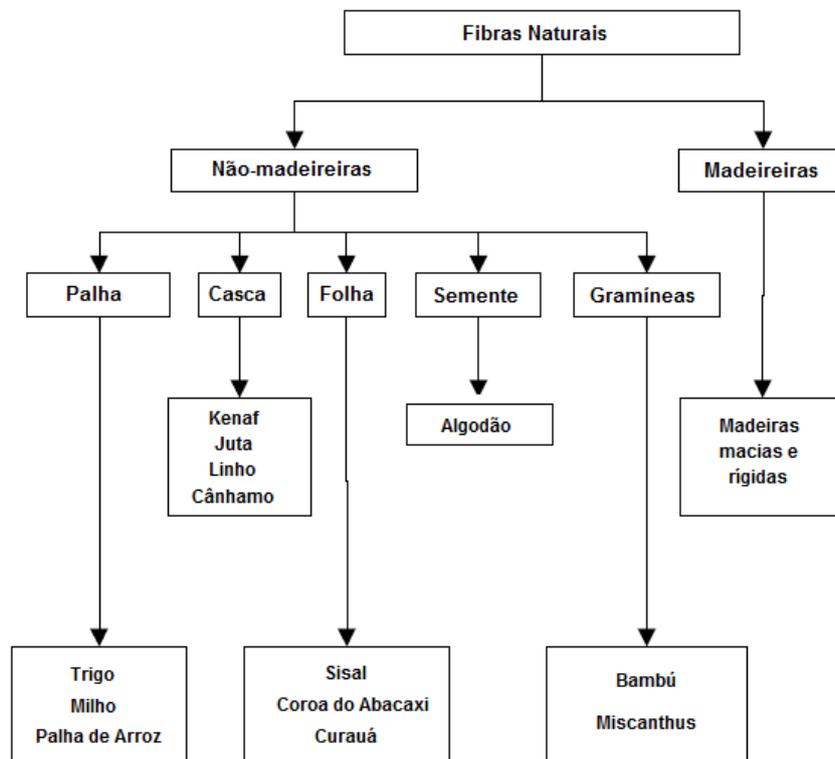
3.5 FONTES DE CELULOSE

Existe uma grande variedade de fibras naturais, que podem ser usadas como cargas reforçantes. Na Figura 8, é apresentado um diagrama com a classificação das mesmas. As fibras naturais mais utilizadas em compósitos são linho, cânhamo, juta, kenaf e sisal, devido às suas propriedades e disponibilidade. Linho, cânhamo e juta têm morfologia semelhante e podem ter funções similares em um compósito. Estas fibras são compostas principalmente por celulose e lignina e, por esse motivo, são chamadas de fibras lignocelulósicas (BOS, 2004).

A fibra de malva se assemelha na cor e na resistência à fibra de juta. Sua resistência é considerada superior à da fibra de Kenaf (planta nativa do sul da Ásia) muito usada em pesquisas de compósitos poliméricos. Sua massa específica é 1409 Kg/m^3 ; tem alongamento na ruptura de 5,2%, resistência à tração de 160 MPa e módulo de elasticidade de 17,4 GPa (FUJIYAMA, 2011). A empresa Pematec Triangel, que tem unidade industrial implantada no Estado do Pará, utiliza essa espécie na produção de um tipo de carpete usado na forração, como isolante térmico-acústico, em automóveis (Rodrigues, 2007).

A juta é nativa do sudeste da Ásia, com Índia e Bangladesh sendo responsáveis por mais de 90 % da produção mundial. Sendo produzida também no Brasil, no estado do Amazonas, é popular para a produção de revestimento protetor de tapete, sacolas, sacos de pano (estopa) e corda. A juta é cortada, macerada, separada e limpa em processos majoritariamente manuais. Apesar da juta ter sido parcialmente substituída por outras fibras liberianas em algumas das suas primeiras aplicações, continua a ser popular no interior de componentes automotivos. A Figura 9 mostra a colheita da Juta.

Figura 8: Classificação das principais fibras naturais.



BOS, H. (2004).

As composições químicas de algumas fibras vegetais, incluindo a fibra de juta, são mostradas na Tabela 4. A utilização das fibras de juta nesta proposta de Tese se justifica pela sua composição, possuindo elevada porcentagem de celulose, mostrada na Tabela 4 e por ser produzida no Brasil e em outros países. Por meio da Tabela 5 observa-se que as fibras de juta possuem boas propriedades mecânicas, justificando seu uso como carga de reforço em matrizes poliméricas.

Tabela 4: Composição química de algumas fibras vegetais (% m/m).

Fibra	Curauá	Juta	Sisal	Coco	Linho
Celulose	70,7-73,6	61-71,5	67-78	36-43	71-78
Hemicelulose	9,9	13,6-20,4	10-14,2	0,15-0,25	18,6-20,6
Lignina	7,5-11,1	12-15	8-11	41-45	2,2
Pectina	-	0,2	10	3-4	2,2
Solubilidade em água	-	1,1	16,2	-	-
Cera	-	0,5	2	-	1,7

Fonte: BOGOEVA-GACEVA, G. et al., (2007); SILVA, R.V.; AQUINO, E.M.F. (2007).

Figura 9: Plantador de juta da várzea do município de Manacapuru/AM fazendo o corte das hastes.

Fonte: Folha de S. Paulo.

Tabela 5: Diâmetro, tensão na ruptura e módulo elástico de diversas fibras.

Fibra	Diâmetro (μm)	Tensão na ruptura (MPa)	Módulo elástico (GPa)
Curauá roxo	43-93	665-1300	20-33
Curauá branco	60-100	859-1404	20-36
Juta	200	393-773	26,5
Sisal	50-300	511-635	9,4-22
Coco	100-450	131-175	4-13
Linho	22-27	345-1500	10-80
Vidro	8-14	1800-3000	72-83

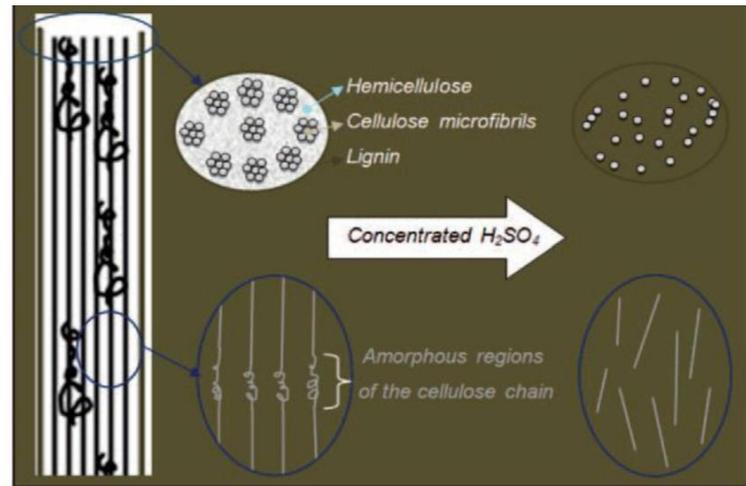
Fonte: BOGOEVA-GACEVA et al., 2007; SILVA; AQUINO, (2007).

3.5.1 Hidrólise Ácida

Inúmeras publicações referem-se ao uso da hidrólise ácida para isolamento da celulose tal como mostrado na Figura 10. Na maioria delas usam-se as mesmas condições reacionais, ácido sulfúrico com concentração em torno de 60-64% m/m (RODRIGUEZ et al., 2005). Essa concentração é usada com referência em outros trabalhos, tal como desenvolvida por Bondeson e colaboradores (2006). Embora pesquisas sobre o isolamento de celulose microcristalina datem a década de cinquenta. Deve-se salientar que o emprego de altas concentrações de ácido traz um problema de processo (necessidade de equipamento adequado e elevado consumo de água de lavagem).

Já foram realizadas pesquisas com outros ácidos, como o clorídrico, bromídrico e o fosfórico, mas os tratamentos não apresentaram resultados tão satisfatórios quanto com o ácido sulfúrico. Usando-se o ácido clorídrico ou fosfórico não foi observada a formação de fase quiral nemática, que é aquela na qual as moléculas apresentam ordem direcional e posicional (DONG et al., 1998). Além disso, empregando-se ácido clorídrico não há carregamento aniônico da superfície da fibra, como no caso do ácido sulfúrico, que forma a dupla camada de íons sulfato na superfície das fibras (ORTS et al., 2005; -HAFRAOUI et al., 2008; MESQUITA et al., 2010).

Figura 10: Efeito do tratamento ácido nas fibras celulósicas.



FONTE: OLIVEIRA, P.F.; MARQUES, M.F.V. (2014).

Bondeson e colaboradores (2006) mencionaram o crescente interesse na produção de materiais compósitos com reforço em escala nanométrica. Esse trabalho, como tantos outros, destinou-se à obtenção de *whiskers*, porém nesse caso desenvolveu-se um estudo estatístico em função da concentração de celulose microcristalina, da concentração de ácido sulfúrico, tempo de hidrólise e de sonicação.

Concluiu que a melhor condição reacional foi aquela em que se usou ácido sulfúrico 63,5% m/m por duas horas, enquanto a concentração inicial de celulose e a sonicação não influenciaram o processo. Entretanto, o rendimento de *whiskers* obtido foi pequeno, 30% da massa inicial de celulose, o que foi atribuído à degradação da fase amorfa e, ainda, de parte da região cristalina.

Ainda nesse trabalho, deve-se ressaltar que, embora esses pesquisadores não tenham observado influência da sonicação no isolamento de *whiskers* após a hidrólise ácida, Wang e Cheng (2009) mostraram em sua pesquisa a possibilidade de obtenção de celulose em micro e nanoescala através de tratamento ultrassônico de alta intensidade.

Oksman e colaboradores (2011) estudaram a viabilidade de usar os resíduos de um processo de bioetanol como fonte simples e de baixo custo na obtenção de *nanowhiskers*, agregando mais valor ao processo. A primeira etapa do processo consistiu em purificar o biorresíduo por remoção dos extraíveis (desenceramento). Posteriormente fez-se o branqueamento e remoção dos resíduos químicos. A

celulose purificada foi isolada como celulose *nanowhiskers* (CNW) usando diferentes métodos: ultrassonicação, homogeneização em alta pressão e hidrólise ácida, segundo o método descrito por Bondeson (2006).

Das celuloses obtidas pelos três métodos, foram preparadas suspensões nas quais se observou o fenômeno de birrefringência, que confirma a presença de *nanowhiskers* isoladas. Embora na suspensão de celulose sonicada a birrefringência observada foi um pouco mais fraca que nas demais, isso estaria relacionado ao fato de que a sonicação não foi tão eficaz quanto os outros métodos na separação dos cristais de celulose.

Quanto à composição das amostras de celulose purificada, a análise usando espectroscopia no infravermelho (FTIR) revelou redução na intensidade dos picos característicos da lignina (1610 e 1723 cm^{-1}) quando comparada à análise do biorresíduo. Esse resultado está de acordo com os obtidos das análises de difratometria de raios X, que mostraram que a cristalinidade aumentou de 14% no biorresíduo para 73, 77,4 e 74,6% nas celuloses sonicada, homogeneizada e hidrolisada, respectivamente, o que se deve à remoção de fase amorfa, essencialmente de lignina.

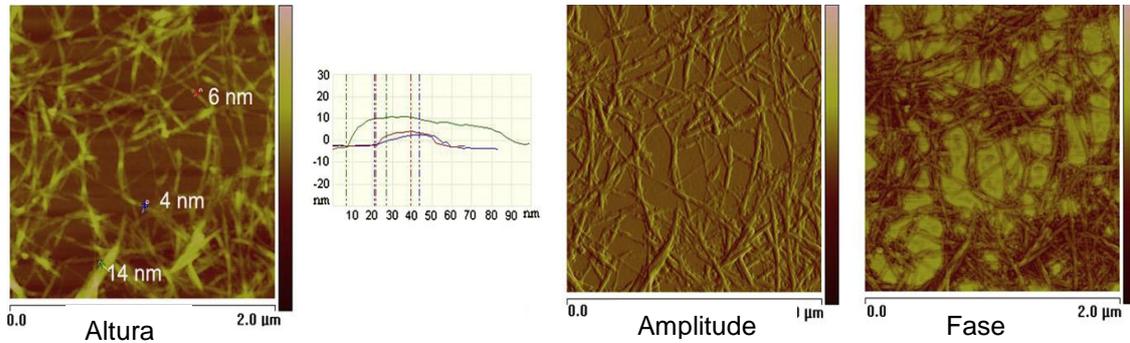
Nesse trabalho os autores ainda comprovaram que se pode atingir bons rendimentos na obtenção de celulose de biomassa, 68, 96 e 93%, nos processos de sonicação, homogeneização e hidrólise ácida, respectivamente. Desse modo comprovaram a viabilidade de obtenção de nanocelulose a partir de biomassa.

Outros autores usaram resíduos como fonte de nanocelulose. Por exemplo, Visakh e colaboradores (2012) obtiveram *nanowhiskers* a partir de resíduos de fibra de bambu, aplicando o tratamento desenvolvido por Bondeson (2006). A hidrólise foi conduzida com ácido sulfúrico 64% m/m a 45 °C durante 130 minutos, sendo o excesso de ácido removido por repetidas centrifugações e diálises com água destilada.

As *nanowhiskers* de celulose (CNW) obtidas foram caracterizadas apenas por microscopia de força atômica (AFM), que revelou fibras com diâmetros de 4 a 14 nm, porém seus comprimentos não foram determinados devido à dificuldade de se

observar nanocristais isolados nas imagens da Figura 11. Tais materiais foram usados na obtenção de nanocompósito cuja matriz era de borracha natural (NR) (VISAKH et al., 2012).

Figura 11: Imagens de AFM de *nanowhiskers* de celulose obtidas mostrando estruturas e diâmetros.



Fonte: VISAKH, P.M et al. (2012).

As análises termogravimétricas (TGA) revelaram que quanto maior a concentração de CNW maior é a estabilidade térmica do material, mostrando temperatura de início de degradação, T_{onset} , de 260 °C na borracha natural (NR) e 273, 276 e 278 °C para os nanocompósitos em ordem crescente de concentração de carga. De acordo com a análise termogravimétrica derivativa (DTG) o primeiro pico de degradação para NR pura foi a 275°C, enquanto o do nanocompósito com 10% de CNW foi a 350 °C (VISAKH et al., 2012).

De acordo com a análise dinâmico-mecânica (DMA), o módulo de armazenamento, E' , foi maior em todos os nanocompósitos em comparação à matriz, porém no estado vítreo, o E' do nanocompósito com 10% de CNW foi menor do que com 5%. Segundo os autores, essa melhora no módulo, mesmo em temperaturas abaixo da transição vítrea, é uma boa evidência da tendência de reforço da celulose na matriz de NR. A 25 °C o módulo de armazenamento aumentou com maiores concentrações de CNW, sendo observado um aumento significativo, de 143% (de 1,55 MPa para 3,77 MPa) no compósito com 10 % de carga (VISAKH et al., 2012).

No mesmo trabalho, as propriedades de tração dos filmes de NR-CNW foram analisadas à temperatura ambiente. A resistência à tração aumentou de 9,21 MPa na matriz pura para 17,32 MPa no nanocompósito com 10% em CNW. O módulo de elasticidade melhorou com a adição de CNW, aumentando de 1,7 MPa na matriz

pura para 3,8 MPa no nanocompósito com 10% de reforço, sendo os valores condizentes com aqueles obtidos pela análise de DMA (VISAKH et al., 2012).

Em muitos trabalhos, observa-se como foco a obtenção de nanocelulose (*whiskers*), porém na presente proposta de Tese o que se deseja é a obtenção de celulose microfibrilada (MFC). De acordo com alguns autores, apesar da elevada resistência e rigidez da celulose microcristalina, esta se encontra em pó, ou seja, apresenta reduzida razão de aspecto, ao passo que as microfibrilas possuem alta razão de aspecto, o que é uma vantagem no seu uso como agente de reforço em matrizes poliméricas, pois possibilita maior área de contato com a matriz polimérica que poderá resultar num aumento de reforço devido a maior transferência de tensão da matriz para a carga (CHAKRABORTY et al., 2005; HENRIKSSON et al., 2007).

No trabalho realizado por Henriksson e colaboradores (2007), fibras de madeira foram submetidas ao tratamento por enzimas (endoglucanases) ou por hidrólise ácida em elevadas concentrações, seguida de cisalhamento a fim de separar as microfibrilas das paredes celulares das fibras da madeira. Foi observado que os pré-tratamentos facilitam a microfibrilação, porém a hidrólise ácida provoca maior dano à fibra celulósica, reduzindo sua massa molar.

Lunz et al. (2012) realizou um planejamento experimental para hidrólise ácida com H_2SO_4 variando a concentração do ácido, tempo de hidrólise, temperatura de reação e tempo de sonicação. A fibra tratada com solução a 10% em peso de H_2SO_4 , 240 min de hidrólise a 40 °C atingiu a temperatura de degradação mais elevada ($T_{onset} = 338$ °C), embora não apresente o maior índice de cristalinidade. Por conseguinte, o elevado índice de cristalinidade conduziu a uma diminuição da temperatura de degradação da fibra, que ocorreu quando utilizou uma concentração elevada de ácido. Foi concluído que através da análise SEM que em alta concentração de ácido com condições mais severas de hidrólise a formação de clusters de cristais, o que significa que a fibra foi superhidrolisada.

3.5.2 Tratamento com Silano

Os silanos são reconhecidos como agentes de acoplamento eficientes extensivamente utilizados em compósitos poliméricos e formulações adesivas. Eles foram aplicados com sucesso na superfície de cargas inorgânicas tais como fibra de vidro e sílica para reforçar compósitos de polímero. Os silanos são também promotores de adesão em muitas formulações adesivas ou são utilizados como *primes* de substrato, proporcionando uma adesão mais forte. As estruturas bifuncionais de silanos também têm sido de interesse em aplicá-las para compósitos de fibra natural/polímero, uma vez que tanto as fibras de vidro como as fibras naturais possuem grupos hidroxilo reativos e extensas pesquisas têm sido realizadas para pesquisar as variadas estruturas de silanos para produzir compósitos de fibras naturais/polímeros (KALIA; KAITH; KAUR, 2009).

Estes agentes são capazes de reduzir o número de grupos hidroxilo na interface. Na presença de umidade, os grupos alcoxi hidrolisáveis de alcoxissilanos conduzem à formação de silanóis. Alguns silanos utilizados para os compósitos do sistema fibra natural/polímero estão apresentados na Tabela 6. Os aminossilanos têm sido extensivamente referidos na literatura como agentes de acoplamento entre fibras naturais e termoplásticos ou termorrígidos. Vinil e acrilossilanos são agentes de acoplamento que são capazes de estabelecer ligações covalentes com matrizes poliméricas na presença de iniciadores de peróxido. Os silanos metacrilato-funcionais podem exibir altos níveis de reatividade com matrizes de poliésteres insaturados, enquanto os azidosilanos podem acoplar eficientemente cargas inorgânicas com matrizes termoplásticas (XIE et al., 2010).

Na Figura 12 são apresentados os quatro passos de interação entre agentes de acoplamento de silano e fibras naturais (XIE et al., 2010).

1 - Hidrólise: os monómeros de silano são hidrolisados na presença de água e catalisador (normalmente ácido ou base) liberando álcool e produzindo grupos silanol reativos.

2 - Autocondenação: durante o processo de hidrólise, também ocorre a condensação concomitante de silanóis (envelhecimento). A condensação deve ser minimizada nesta fase para deixar os silanóis livres para serem absorvidos pelos grupos hidroxilo nas fibras naturais. Para o tratamento do volume das fibras, a condensação também deve ser controlada de modo a reter um pequeno tamanho molecular de monômeros ou oligômeros para difundir para dentro das paredes celulares. A taxa de condensação de silanóis é controlável ajustando o pH do sistema de hidrólise. Um ambiente de pH ácido é usualmente preferido para acelerar a taxa de hidrólise de silanos mas retarda a taxa de condensação de silanóis.

3 – Adsorção: os monômeros ou oligômeros de silanol reativos são fisicamente adsorvidos a grupos hidroxila de fibras naturais por ligações de hidrogênio nas superfícies das fibras (revestimento superficial) e/ou nas paredes celulares (volume da parede celular), que depende do tamanho dos monômeros/oligômeros de silanol formados. Os silanóis livres também adsorvem e reagem uns com os outros formando assim estruturas rígidas de polissiloxano ligadas a uma ligação Si - O - Si estável.

4 – Graftização: sob condições de aquecimento, as ligações de hidrogênio entre os silanóis e os grupos hidroxilo das fibras podem ser convertidas nas ligações covalentes -Si-O-C liberando água. Os grupos silanois residuais nas fibras condensarão ainda uns com os outros. As ligações -Si-O-C- podem não ser estáveis para a hidrólise, contudo, esta ligação é reversível quando a água é removida sob temperatura elevada.

Tabela 6: Silanos utilizados para os compósitos de fibras naturais / polímeros: estruturas químicas, organofuncionalidades e matrizes de polímeros alvo.

Estrutura	Funcionalidade	Abreviação	Matriz Alvo
$(RO)_3Si-(CH_2)_3-NH_2^a$	Amino	APS	Epoxi Polietileno Borracha butílica Poliacrilato PVC
$(RO)_3Si-CH=CH_2$	Vinil	VTS	Polietileno Polipropileno Poliacrilato
$(RO)_3Si-(CH_2)_3-OOC(CH_3)C=CH_2$	Metacrilo	MPS	Polietileno Poliéster
$(RO)_3Si-(CH_2)_3-SH$	Mercapta	MRPS	Borracha Natural PVC
$(RO)_3Si-(CH_2)_3-O-CH_2CHCH_2O$	Glicidoxi	GPS	Epoxi Borracha Butílica Polissulfeto
$R_2-Si-Cl_2$	Cloro	DCS	Polietileno PVC
$(RO)_3-Si-R''-N_3^b$	Azida	ATS	Polietileno Polipropileno Poliestireno
$(RO)_3Si-(CH_2)_{15}CH_3$	Alquil	HDS	Polietileno Borracha Natural

^a R - Metil ou Etil

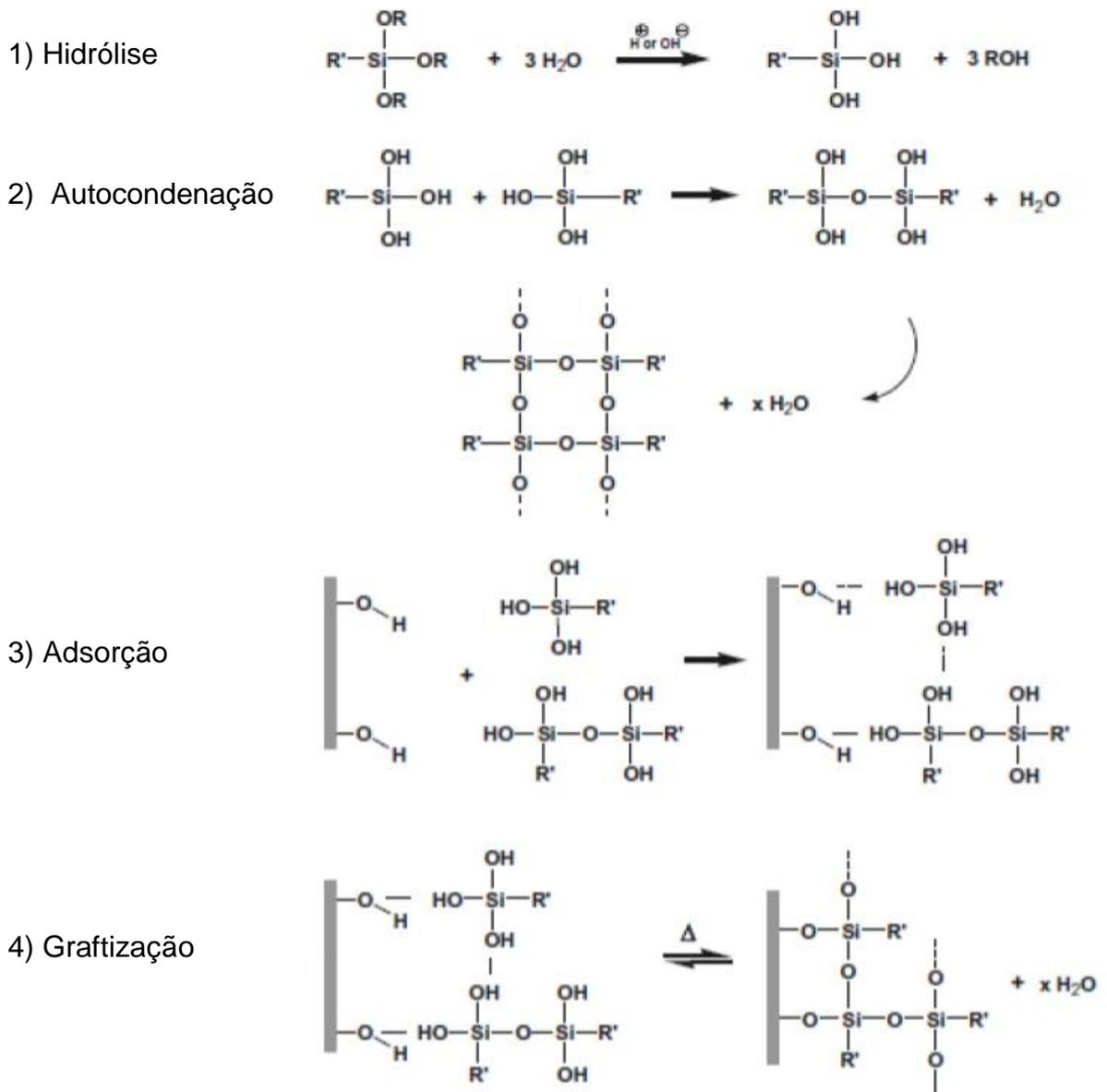
^b R'' - C₆H₄-SO₂-

Fonte: XIE, Y. et al. (2010)

Os silanos demonstraram ser eficazes na melhoria das propriedades interfaciais dos compósitos poliméricos com fibras naturais (CULLER; ISHIDA; KOENIG; 1986; GHATGE; KHISTI, 1989; COUTINHO et al., 1997). Um exemplo é o tratamento da fibra com tolueno diisocianato (TDI) e vinil trietoxissilano (SREEKALA et al., 2000). Foi descrito na literatura (WEYENBERG et al., 2003) que o tratamento com solução

a 1,0% de 3- Amino propil trimetoxi silano em 50/50 em volume de água durante 2 h e a acetona foi responsável pela modificação da superfície do linho. Rong, M.Z. et al. (2001) utilizando uma solução a 2,0% de aminosilano em etanol a 95% durante 5 minutos numa gama de pH de 4,5 a 5,5, seguido por secagem durante 30 minutos com ar para hidrolisar o agente de acoplamento.

Figura 12: Processo de silanização a partir do processo de hidrólise de fibras naturais.

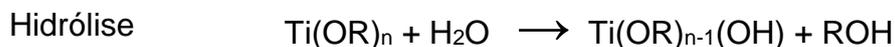


Fonte: XIE, Y. et al. (2010)

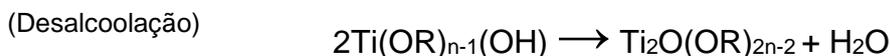
3.5.3 Titanação

O óxido de titânio (TiO_2) vem despertando interesse por ser um material não tóxico, biocompatível e por possuir atividade bactericida fotocatalítica de matéria orgânica. O revestimento com TiO_2 em fibras vegetais é um processo com potencial na indústria têxtil para uso fotocatalítico antibacteriano, auto-limpante para a decomposição de sujeira orgânica, poluentes ambientais e microorganismos nocivos, mas para isso há a necessidade de radiação UV para sua ação antibacteriana. Vários métodos têm sido utilizados para preparar nanopartículas de TiO_2 , tais como precipitação química, microemulsão, cristalização hidrotérmica e sol-gel (SU; HONG; TSENG (2004). No processo sol-gel, TiO_2 é normalmente preparado pelas reações de hidrólise e policondensação de alcóxidos de titânio, $\text{Ti}(\text{OR})_n$ para formar oxopolímeros, que são então transformados numa rede de óxidos. Descreve-se um tratamento que utiliza isopropóxido de titânio (Tip) como o alcóxido metálico, onde as reações de hidrólise e de condensação que formam a base deste processo sol-gel podem ser representadas esquematicamente pela Figura 13.

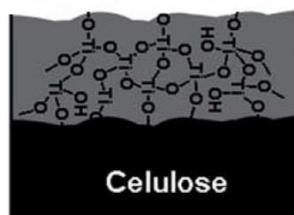
Figura 13: Processo de titanação, a partir do processo de hidrólise, e condensação na fibra natural.



Condensação:



Reação global



Fonte: SU, C.; HONG, B.-Y.; TSENG, C.-M (2004).

Su e colaboradores (2004) obtiveram partículas de TiO_2 variando o pH da solução. Observaram que na faixa de pH que compreende o ponto isoelétrico do Ti as partículas obtidas eram maiores que aquelas sintetizadas fora da faixa do ponto isoelétrico.

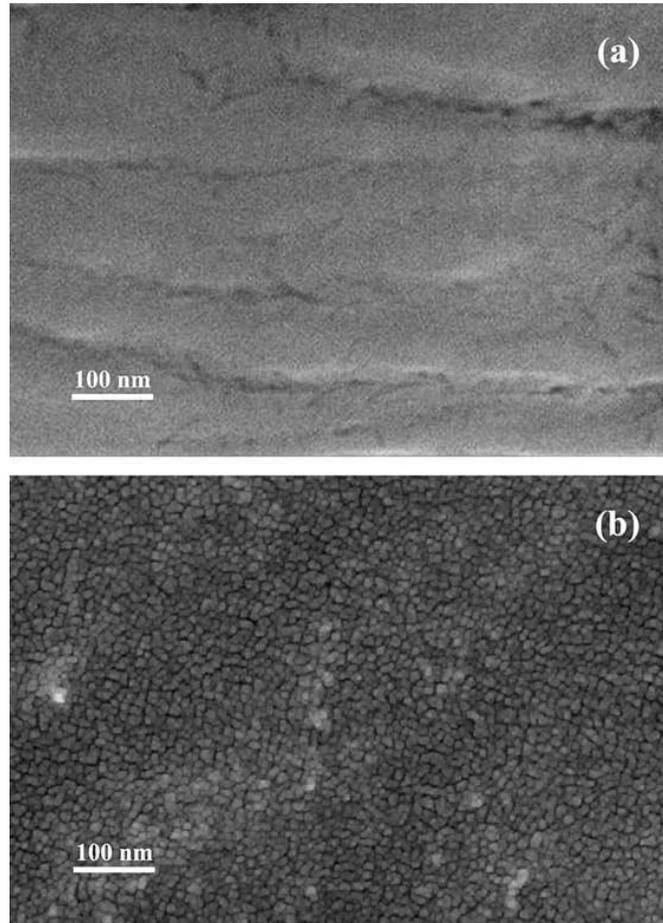
Mahshid et al. (2009) obtiveram nanopartículas de TiO_2 pelo método sol-gel a partir de duas soluções chamadas de soluções precursoras e de hidrólise. A solução precursora consiste na mistura de Tip em 2-propanol. A solução de hidrólise é uma mistura de água destilada e 2-propanol acidificada com HNO_3 .

Acetato de celulose (AC) foi modificado com Tip em solução preparada em acetona. Foram montados dois sistemas, um com acetato de celulose e acetona e o outro com acetona e Tip. O sistema 1 foi colocado sob agitação e o sistema 2 foi adicionado ao primeiro. Rápida formação de reticulações de Ti entre cadeias de acetato de celulose foi observada impedindo a dissolução da mesma. É relatado ainda que, com a exposição da fibra ao Tip ocorre o aumento do número de locais de reticulação (KELLEY et al, 2002).

Daoud, Xin e Zhang (2005), descreveram um método para formar uma superfície de titanato antibacteriana sobre fibras de celulose orgânica a partir de uma solução aquosa de TiO_2 a baixas temperaturas. A solução com tetraisopropóxido de titânio em água acidificada contendo ácido nítrico foi preparada sob agitação vigorosa durante 18h. A celulose limpa foi mergulhada na nano solução e colocada sob pressão. Micrografias de FEGSEM mostra um revestimento de titânia (TiO_2) com características densas e em grãos esféricos próximos de cerca de 10 nm de diâmetro como mostrado na Figura 14.

Uddin et al, (2007) também descreve uma modificação da superfície da fibra de celulose por deposição do TiO_2 por condensação do Tip. A deposição também pode ser feita a partir da hidrólise controlada do oxissulfato de titânio (TiOSO_4) na presença da fibra de celulose, como descrita por MARQUES; TRINDADE; NETO (2006).

Figura 14: Micrografias de SEM (a) fibra de celulose sem tratamento e (b) superfície de titânia revestida sobre uma fibra de celulose.



Fonte: DAOUD, W.A.; XIN, J.H.; ZHANG, Y.H. (2005).

3.6 MÉTODO DE ISOLAMENTO DE NANOCELULOSE A PARTIR DE FIBRAS VEGETAIS

Diversos tratamentos químicos e físicos têm sido estudados com o objetivo de isolar a celulose. Dentre os tratamentos usados, os químicos são os mais comuns, consistindo principalmente do tratamento alcalino e hidrólise ácida, que podem ser combinados com outros tratamentos. Porém, mesmo aplicando-se condições semelhantes de tratamento, o tamanho e a forma da celulose poderão variar em função da fonte da qual foi obtida (polpa de madeira, algodão, rami etc.) (DONG et al., 1998). Dentre os métodos de isolamento de celulose também se citam a explosão de vapor, homogeneização por elevado cisalhamento, microfluidização e a sonicação (KALIA et al., 2011; TONOLI et al., 2012).

3.6.1 Explosão de vapor

Explosão de vapor é como se chama o processo pelo qual o material é submetido à alta pressão de vapor seguido de descompressão. O material seco é saturado com vapor a pressão e temperatura elevadas, seguido por liberação súbita da pressão, durante a qual o flash de vapor de água exerce uma força termomecânica causando a ruptura do material. Tal processo foi desenvolvido por W. H. Mason em 1928 e introduzido nos anos 80 como pré-tratamento de biomassa nos EUA para produção de alimentação para ruminantes e polpação de madeira (KOKTA e AHMED, 1997; JEOH, 1998; CHERIAN et al., 2010).

De acordo com Jeoh (1998), no reator, o vapor sob alta pressão penetra as estruturas lignocelulósicas por difusão. O vapor se condensa sob a pressão alta e, assim, "encharca" o material. A umidade hidrolisa os grupos acetila das frações de hemicelulose, formando ácidos orgânicos tais como ácidos acético e urônico, que por sua vez catalisam a despolimerização da hemicelulose. Em condições extremas, as regiões amorfas de celulose também são hidrolisadas nesse método.

A explosão de vapor é um tratamento útil na obtenção de nanofibras de celulose a partir de biomassa é bem aplicada como pré-tratamento, pois é capaz de aumentar a acessibilidade da fibra a um tratamento químico posterior. É um tratamento oneroso, pois requer o uso de reator de alta pressão.

3.6.2 Crio-esmagamento (*Cryo-Crushing*)

O *cryo-crushing* consiste em colocar fibras de celulose, após tratamento químico, secas ao ar para preservar a umidade, congelar em nitrogênio líquido e posteriormente esmagar ou macerar. O objetivo da crio-trituração é formar cristais de gelo dentro da parede celular da fibra. Quando o impacto elevado da maceração é aplicado sobre a fibra congelada, os cristais de gelo exercem pressão sobre a parede celular, causando uma ruptura e libertando assim as microfibrilas (ALEMDAR; SAIN 2008; WANG; SAIN; OKSMAN, 2007).

Chakraborty e colaboradores (2005) descreveram a obtenção de microfibrilas de celulose por meio de métodos mecânicos usando homogeneização por elevado cisalhamento e crioesmagemento (cryocrushing). O cisalhamento foi conduzido em equipamento de refino para obtenção de polpa de celulose. Essa etapa provocou a formação de microfibrilas nas superfícies dos feixes de fibras, mas não foi suficiente para separá-las. Então, em seguida, as fibras foram imersas em nitrogênio líquido e submetidas à moagem de alto impacto em almofariz e pilão de ferro. De uma parte dessas microfibrilas obteve-se uma suspensão em água, que foi agitada por 15 min num desintegrador. Outra parte foi moída em moinho Wiley. Ambas as partes de amostra de microfibrilas foram peneiradas em malha de 60 mesh e usadas na obtenção de compósitos com matriz de PLA – poli (ácido lático), e as fibras com tamanho superior foram rejeitadas.

As microfibrilas foram submetidas às análises de SEM, FE-SEM, TEM e AFM. As imagens obtidas por SEM e FE-SEM mostraram uma larga distribuição de diâmetros de fibras, sendo os menores para as amostras na suspensão aquosa. Neste caso, observam-se fibras em escala nanométrica, como mostrado nas Figuras 15 e 16. Os autores atribuíram o fato das microfibrilas secas apresentarem maior diâmetro às ligações hidrogênio interfibrilares promovendo uma aglomeração. Por sua vez, em suspensão, uma vez separadas, as fibras permaneceriam na forma microfibrilar. Por meio dos resultados obtidos, os autores concluíram que os métodos mecânicos de cisalhamento e crioesmagemento conjugados foram eficientes para obtenção de microfibrilas com diâmetros inferiores a 1 μm . Tal conclusão corrobora os resultados obtidos por outros autores (JONOOBI et al., 2009; JANARDHAN; SAIN, 2011).

Figura 15: Imagem de FE-SEM das microfibrilas em suspensão aquosa.

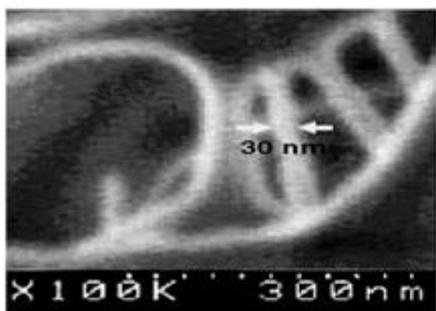
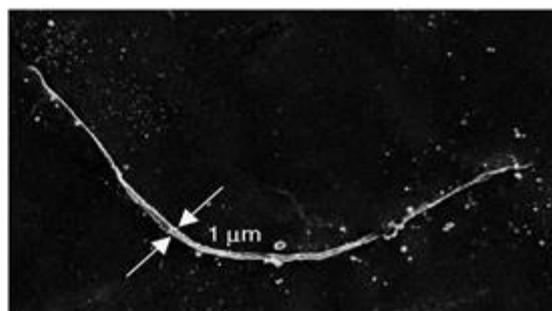


Figura 16: Imagem de SEM de microfibrila individual em suspensão aquosa diluída (0,03 g microfibrilas. L⁻¹).



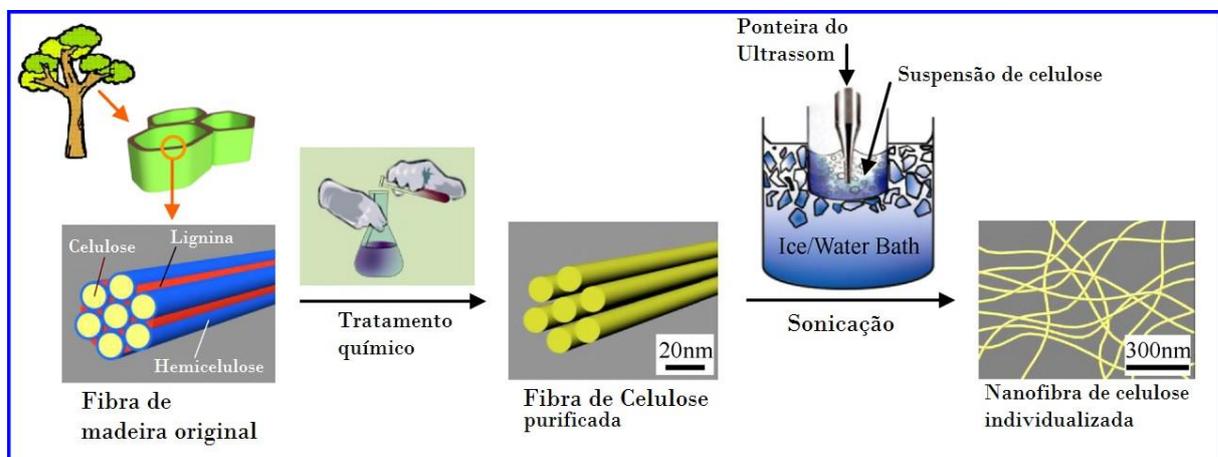
Fonte: CHAKRABORTY, A. et al. (2005).

3.6.3 Sonicação

Devido ao elevado consumo de energia nos processos mecânicos, a tendência atual é de buscar métodos ambientalmente mais corretos para isolamento da celulose em escala nanométrica, tal como a sonicação (uso de ultrassom). Este método pode ser utilizado sozinho ou em combinação com outros métodos, como a hidrólise ácida em elevadas concentrações de ácido (DONG et al., 1998; BONDENSON et al., 2006; WANG; CHENG, 2009; FRONE et al., 2011).

Chen e colaboradores (2011) aplicaram a sonicação como método para obtenção de nanocelulose a partir de fibras de celulose purificadas. Nesse trabalho foram utilizados quatro tipos de fibras de celulose vegetal, de madeira, bambu, palha de trigo e linho. Essas foram deslignificadas em aparelho Soxhlet com uma mistura de benzeno e etanol 2:1 (v/v) por seis horas. A lignina foi removida usando uma solução de clorito de sódio acidificada a 75 °C por uma hora. O processo foi repetido cinco vezes e, posteriormente, foram tratadas com hidróxido de potássio 2% a 90 °C por duas horas para remoção de hemicelulose, amidos residuais e pectina. A fim de obter celulose altamente purificada (PCF), as amostras foram tratadas repetidamente com solução de clorito de sódio acidificada a 75 °C por duas horas. A Figura 17 ilustra o processo de individualização das fibras de celulose que consiste em pré-tratamento químico e ultrasonicação de alta intensidade.

Figura 17: Processo de individualização da fibra de celulose.



Fonte: CHEN, W. et al. (2011).

Das amostras de celulose, foram obtidas suspensões que foram sonicadas para isolar as nanofibras (CNF). As análises revelaram um aumento elevado no teor de α -celulose nas amostras obtidas a partir da madeira, bambu e palha, com cerca de 72, 102 e 111%, respectivamente, de α -celulose. Apenas as fibras de linho apresentaram pouco aumento, 11%, mas isso se deve ao fato de que seu teor de celulose já era elevado, 75,4%.

Por meio da análise de espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) foi realizada a determinação da presença dos componentes químicos nas amostras de fibras vegetais não tratadas, das celuloses purificadas (PFC) e isoladas (CNF).

Estiramento axial em 1737 cm^{-1} no espectro das fibras não tratadas é característico da presença de lignina e hemicelulose. O mesmo vale para o pico em 1510 cm^{-1} de estiramento -C=C- dos anéis aromáticos de lignina. Observou-se, ainda, que não houve nenhuma diferença significativa entre os espectros das fibras purificadas e isoladas. Ainda nesse trabalho, a análise de difratometria de raios X mostrou aumento no grau de cristalinidade em todas as amostras de celulose purificada, sendo que o menor incremento foi observado nas fibras de linho. Entretanto, as fibras de celulose isoladas apresentaram um pequeno decréscimo no grau de cristalinidade em comparação às PCFs, o que sugere que o tratamento ultrassônico causou um pequeno dano na região cristalina das nanofibras.

Panaiteescu e colaboradores (2011) analisaram nanofibras obtidas por tratamento mecânico a partir de celulose microcristalina comercial (Sigma-Aldrich), cujas microfibras de celulose apresentaram originalmente tamanho em micron e alta razão de aspecto (L). Foi realizada a hidrólise ácida em elevadas concentrações, onde as fibras resultaram em dimensões na escala nanométrica e alta razão de aspecto (H), e posteriormente, procedeu-se ao tratamento ultrassônico, quando então as fibras exibiram dimensões nanométricas e baixa razão de aspecto (U). Os três tipos de fibras foram analisadas apenas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) e difração de raios X (XRD) já que o foco do trabalho foi a obtenção de compósitos com matriz de poli(álcool vinílico) – PVA.

Os difratogramas de XRD (Figura 18) mostraram que as amostras de fibras de celulose obtidas por hidrólise (H) e sonificação (U) tiveram maior índice de

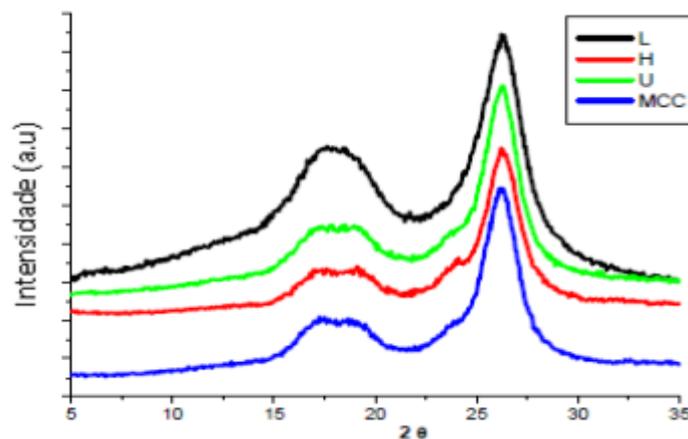
crystalinidade do que áquelas obtidas mecanicamente (L). Segundo os autores, isso se deve à estrutura mais complexa da amostra L que ainda contém extraíveis amorfos como hemicelulose e lignina, enquanto as amostras U e H possuem maior teor em celulose.

Porém, os picos característicos de celulose I foram visíveis em todas as amostras, com os mesmos valores de 2θ ($17,3^\circ$, $18,9^\circ$, $26,2^\circ$), que correspondem aos espaçamentos interplanares do três planos principais (101), (101) e (002) da célula unitária monoclinica de celulose: $d_{101} = 5,99 \text{ \AA}$, $d_{101} = 5,40 \text{ \AA}$ e $d_{002} = 3,95 \text{ \AA}$.

Embora não tenha sido o objetivo desse trabalho, observa-se que o tratamento ultrassônico pode ser eficiente na obtenção de nanocelulose, apesar de requerer equipamento especial e consumir quantidade expressiva de energia.

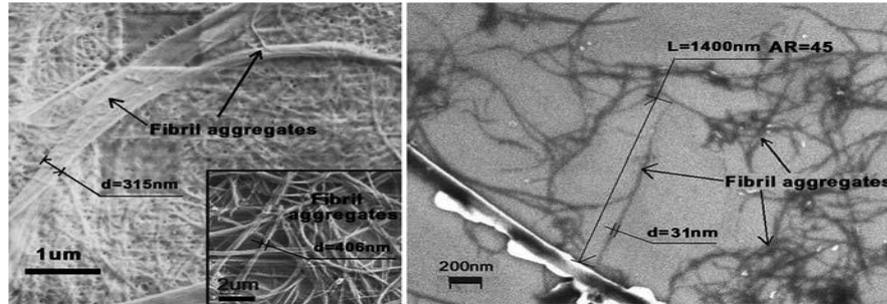
Cheng e colaboradores (2007) usaram em sua pesquisa uma celulose microfibrilada comercial que foi caracterizada, dentre outros métodos, por análises de SEM, para a determinação da estrutura e aparência dos agregados de fibrilas de celulose (Figura 19). Os diâmetros e larguras das fibrilas isoladas a partir de fibras Lyocell - por tratamento ultrassônico - foram de diversas dezenas a centenas de nanômetros, tendo uma vasta gama de razões de aspecto com valor superior a 50, que, segundo referências citadas pelos autores, é um valor adequado para o reforço de polímeros.

Figura 18: Difratogramas de raios X de celulose microcristalina (MCC) e fibras de celulose, amostras L, H e U.



Fonte: Panaitescu, D.M. et al., (2011).

Figura 19: Imagens de SEM de microfibrilas isoladas a partir de fibras Lyocell (AR= razão de aspecto).



Fonte: CHENG, Q. et al., (2007)

Esses autores, ainda citaram que a obtenção de MFC requer intenso tratamento mecânico, como crioesmagem, moagem, refino e homogeneização à alta pressão. Esses processos mecânicos podem ser precedidos de tratamentos químicos, que visam à remoção de extraíveis amorfos das fibras vegetais, bem como à redução das interações entre as fibrilas (SIQUEIRA et al., 2010; TINGAUT et al., 2011). Desse modo, os tratamentos químicos acabam por aperfeiçoar os físicos, inclusive reduzindo o gasto energético.

3.7 NANOCOMPÓSITOS COM NANOCELULOSE

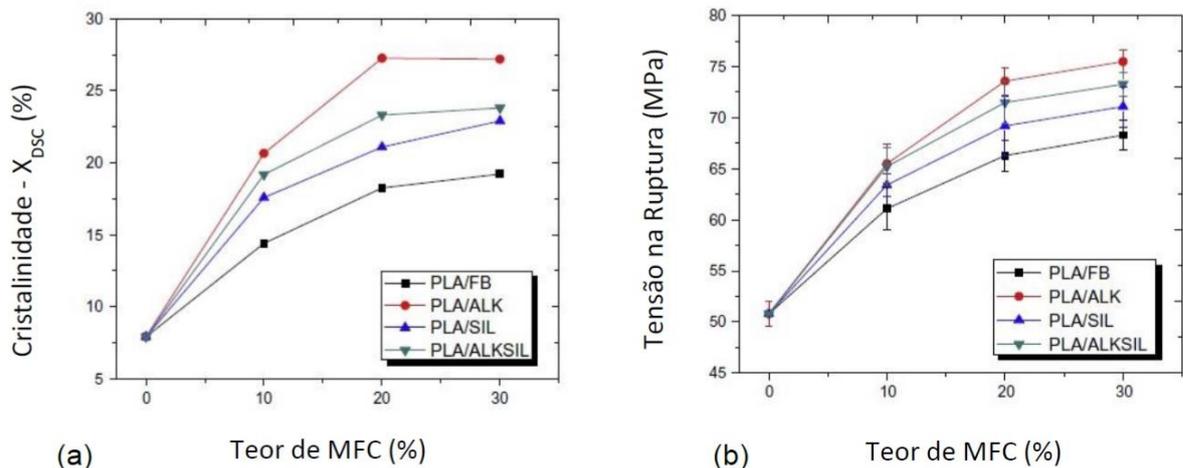
Os diversos tipos de nanocelulose já vêm sendo testados e utilizados em diferentes matrizes poliméricas de origens sintética ou natural, renováveis ou não (MILANEZ, 2011). MFC, ou CNF, bem com alguns tipos de celulose bacteriana (BNC), possuem estrutura tipicamente fibrilar, com alta razão de aspecto, o que juntamente com sua superfície altamente funcionalizada – seja pelas hidroxilas originais ou grupamentos quimicamente inseridos por modificação química – proporcionam um fator de eficiência de reforço (ζ) muito elevado (SAWPAN et al. 2011; AITOMÄKI e OKSMAN, 2014). Prevê-se que, em volume de produção, a MFC seja predominante, com cerca de 95% da produção das nanoceluloses até 2019 (CHEMICALS – ADVANCED MATERIALS, 2015).

As nanofibras de celulose são normalmente utilizadas para a área de materiais de engenharia, como reforço de propriedades para materiais, ou em biomateriais, com propriedades miméticas aos organismos vivos (DURÁN et al., 2012; CHARREAU et al., 2013). Na forma mais utilizada, como materiais reforçantes – nanocompósitos –

suas propriedades se manifestam pela alta razão de aspecto das fibras, já abordada anteriormente, além de elevado grau de cristalinidade e módulo de Young (SIRÓ; PLACKETT, 2010; KLEMM et al. 2011). A Figura 20 mostra os efeitos da adição de MFC pura (FB), de MFC com pré-tratamento alcalino (ALK), de MFC quimicamente modificada com silano (SIL) e de MFC primeiramente submetida a pré-tratamento alcalino e depois, quimicamente modificada com silano (ALKSIL), em diferentes teores, em uma matriz de poli(ácido láctico) (PLA), sobre a cristalinidade e tensão na ruptura do nanocompósito (SAWPAN et al., 2011).

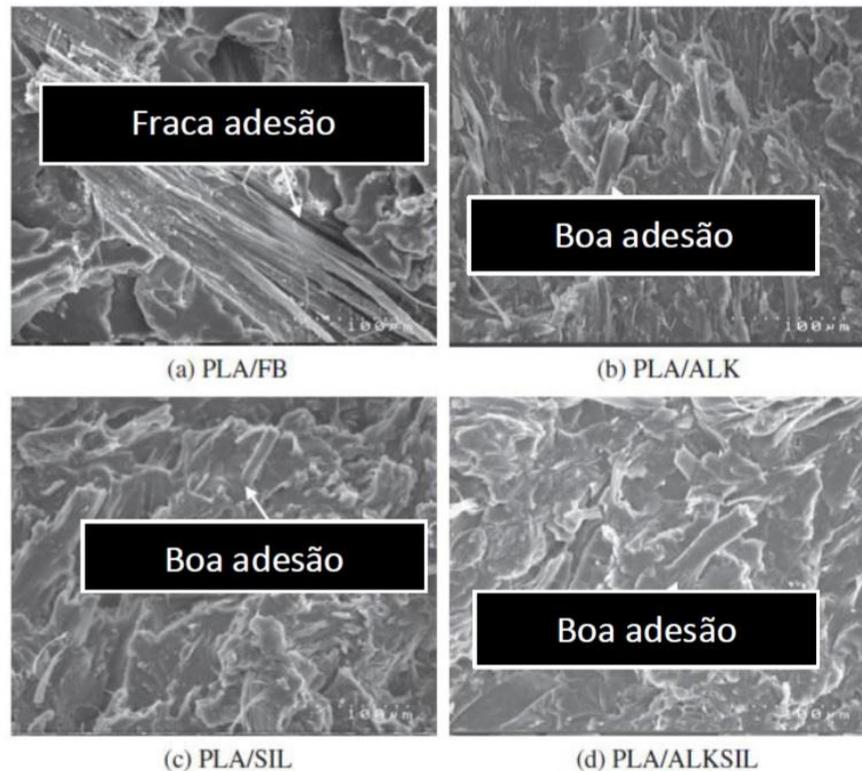
Sawpan e colaboradores (2011) observaram que os diversos tipos de tratamentos utilizados na superfície da MFC aumentaram sua cristalinidade, inferindo igual aumento na tensão na ruptura destes materiais, corroborando com a correlação entre a modificação do grau de interação polímero-matriz, conforme se pode observar nas imagens de SEM destes mesmos nanocompósitos, mostradas na Figura 21.

Figura 20: (a) Variação do grau de cristalinidade e (b) tensão na ruptura em função do tipo de tratamento químico de superfície utilizado no MFC e teor de fibra utilizado no preparo dos nanocompósitos.



Fonte: SAWPAN et al., (2011)

Figura 21: Diferentes graus de adesão entre a matriz de PLA e MFC. (a) MFC sem tratamento; (b) PLA com MFC após pré-tratamento alcalino; (c) PLA com MFC quimicamente modificada com silano e; (d) PLA com MFC com pré-tratamento alcalino e posterior modificação química com silano.



Fonte: SAWPAN et al., (2011)

Outro biopolímero que também vem se beneficiando da adição de nanocelulose, em especial MFC, para melhorar tanto suas propriedades mecânicas quanto reduzir sua tendência a absorver água, é o amido. Uma das técnicas utilizadas para melhorar suas propriedades é através de mistura com PLA ou poli(hidroxibutirato) (PHB). A adição de 10% de MFC em PHB elevou seu módulo de 2 para 7 GPa. Outra propriedade que foi melhorada foi a absorção de água, comum neste material, e que a 75% de umidade relativa faz com que todos os ganhos de propriedade com outros agentes reforçantes ou misturas com outros polímeros sejam simplesmente anulados. Ao adicionar 10% de MFC ao amido foram mantidas cerca de 90% suas propriedades mecânicas (KHALIL et al., 2012).

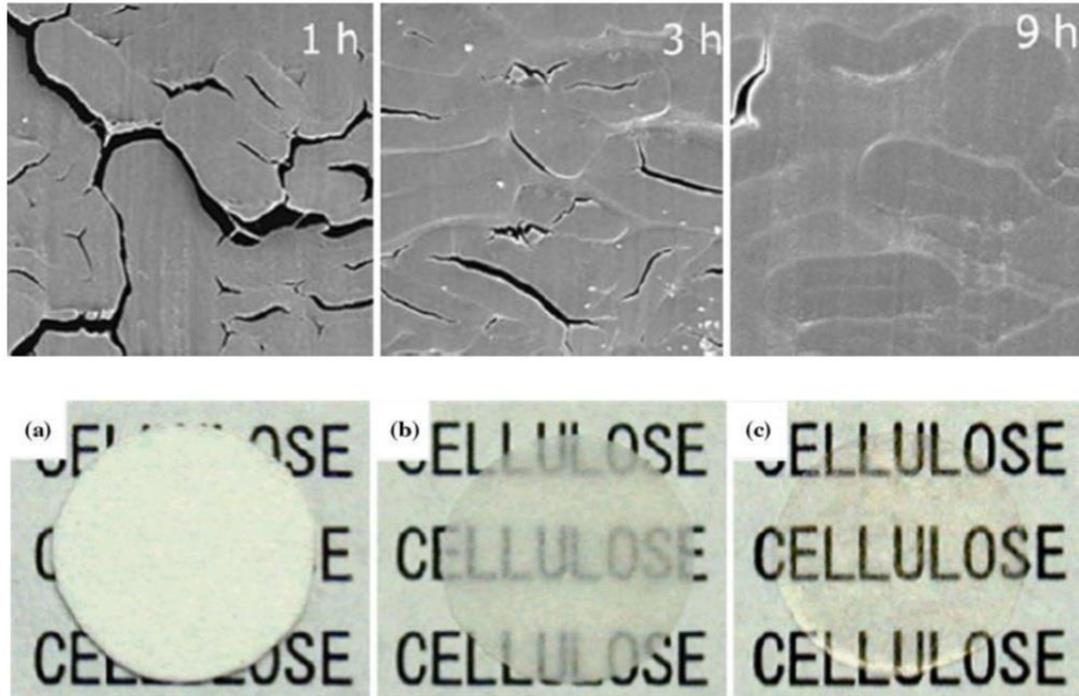
As melhoras de propriedades observadas previamente foram replicadas em compósitos de PHB com celulose nanocristalina (NCC), mas realizando tratamento químico na superfície desta nanocelulose, com o intuito de reduzir fortemente sua hidrofiliabilidade. Esta modificação química foi realizada com trimetilsilano, o que levou

a uma completa alteração de sua topografia superficial, melhorando a interação com a matriz hidrofóbica de PHB (KHALIL et al., 2012).

Propriedades ópticas distintas podem ser previstas para os diversos tipos de nanocompósitos de nanocelulose (KLEMM et al., 2011; DURÁN et al., 2012), como o novo material ACC (*all cellulosic composite*), ou compósito somente de material celulósico. Desenvolvido em 2004, é constituído de uma variedade de diferentes estruturas de celulose que, em determinadas proporções, pode gerar estruturas com diferentes propriedades ópticas, como transparência, além de melhorar as propriedades de reforço (MIAO; HAMAD, 2013). Exemplos de aplicação seriam em papéis super-resistentes, ou filmes com transparência e porosidade controladas (DURÁN et al., 2012). A Figura 22 mostra as diferentes estruturas de ACC, e os fenômenos interfaciais entre as diversas nanoestruturas de celulose presentes em função do tempo de dissolução do material, e a consequente resposta de efeito óptico em filmes distintos destes materiais, demonstrando o quão importante é o processo de obtenção do nanocompósito.

A formação de filmes, revestimentos e membranas com propriedades de barreira a partir de diferentes tipos de nanocelulose tem se mostrado como um campo proeminente, em especial em aplicações biomédicas. A construção de veias artificiais advindas de nanoestruturas compósitas de géis de BNC com poli(N-isopropilacrilamida-co-metacrilato de butila), ou P(NIPAm-co-BMA) (JORFI; FOSTER, 2015) mostra grande biocompatibilidade, com baixíssima toxicidade, para a produção de vasos artificiais projetados com características biomiméticas (Figura 23). Neste caso, o copolímero ligado à superfície da BNC gerou um novo comportamento físico termosensível, que faz com que o material encolha com o aumento da temperatura.

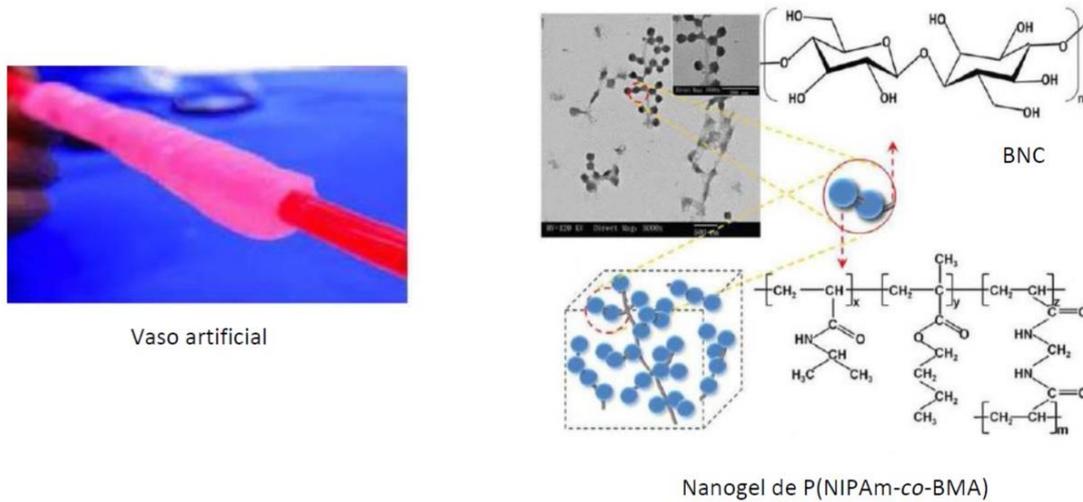
Figura 22: Imagens de SEM de nanocompósitos de ACC (imagens superiores) em função de diferentes tempos de dissolução, e as características ópticas dos respectivos filmes (imagens inferiores).



Fonte: MIAO e HAMAD, (2013)

A biocompatibilidade e biossegurança na utilização de BNC em organismos vivos abrem possibilidades de novas terapias para uso em humanos e, na verdade, fazem com que estas classes de nanocompósitos, normalmente obtidas por vazamento ou formação de filmes, tenham um maior potencial de penetração no mercado (OKSMAN, 2012; DUFRESNE, 2013).

Figura 23: À esquerda, vaso artificial de Nanogel de P(NIPAm-co-BMA) suportado em BNC e; à direita, estrutura do Nanogel de P(NIPAm-co-BMA) suportado em BNC, com imagem de TEM.



Fonte: JORFI; FOSTER, (2015).

De fato, materiais nanocelulósicos para aplicações de reforço em outros polímeros ainda dependem essencialmente da resolução do problema da dispersão das fibras/partículas para processamento em larga escala (OKSMAN, 2012), pois seu uso em meio não aquoso elimina todas as suas propriedades advindas de sua morfologia, através do efeito *horning* (PENG et al., 2011).

4 MATERIAIS, MÉTODOS E CARACTERIZAÇÕES

4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

4.1.1 Materiais

Os materiais utilizados nesta Tese foram:

- * Poliamida-6 - *grade* Technyl C 206 (temperatura de fusão: 222 °C, densidade: 1,14 g/cm³, fornecido por Rhodia;
- * Fibra de Juta: fornecido pela Pematec Triangel do Brasil - indústria brasileira; Moída em moinhos de facas antes de tratamentos químicos; usada peneira de 2 mm.

- * Clorito de sódio puriss. P.a., 80% (RT) (Sigma-Aldrich);
- * Ácido acético glacial, (TEDIA, Solventes de alta pureza);
- * Hidróxido de sódio – procedência: Vetec Química fina Ltda;
- * Ácido sulfúrico P.A – Vetec Química Fina Ltda;
- * Metanol anidro, 99.8% (Vetec Química Fina Ltda);
- * Isobutanol (Vetec Química Fina Ltda);
- * 3-aminopropil-trimetoxisilano 97% (APTMS) (Sigma Aldrich);
- * Isopropóxido de Titânio (Tip) 97% (Sigma Aldrich).

*Usados como recebidos.

4.1.2 Equipamentos

- * Estão relacionados abaixo os principais equipamentos que foram empregados para a realização desta Tese:
- * Moinho de facas - Marcone MA 048, utilizando-se peneira de 2 mm (IMA/UFRJ);
- * Moinho analítico A11 Basic com batedor de aço inoxidável de alto grau (IMA/UFRJ);
- * T 25 digital ULTRA-TURRAX (IMA/UFRJ);
- * Extrusora - MiniLab II Micro Compounder, Haake (IMA/UFRJ);
- * Prensa Carver com resfriamento - Carver model B & C, NS 22400-181, Carver Laboratory Press (IMA-UFRJ);
- * Difrátômetro de raios -X Rigaku Miniflex, modelo DMAX 2200 (IMA/UFRJ);
- * Espectrômetro de FT-IR, Varian, modelo Excalibur Series (IMA/UFRJ);
- * Microscópio eletrônico de varredura HITACHI TM3000 (CETEM/UFRJ);
- * Microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta FEG 250 (IME) e Espectroscopia de Raios x por dispersão de energia (EDS);
- * Analisador termogravimétrico (TG/DTG) Q500, TA Instruments (IMA/UFRJ);
- * Calorímetro diferencial de varredura (DSC), HITACHI (IMA/UFRJ);
- * Analisador mecânico-dinâmico, TA instruments, modelo DMA-Q-800 (IMA/UFRJ);
- * Reômetro – AR (Advanced Rheometer) 2000 – TA Instruments (IMA/UFRJ);
- * (NMR) MARAN Ultra 0,54 T de baixo campo (23,4 MHz para o ^1H).

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Tratamento físico aplicado à fibra de Juta

As fibras de juta foram previamente cortadas com tesoura de uso doméstico para redução de seu comprimento. Posteriormente, foram submetidas à moagem em moinho de facas (Marcone MA 048) para reduzir ainda mais suas dimensões, utilizando-se peneira de 2 mm.

4.2.2 Branqueamento com Clorito de Sódio (NaClO_2)

A purificação de fibras de juta (JF) foi realizada de acordo com a literatura com algumas modificações (Chen, Yu & Liu, 2011; Chen, et al., 2011). As fibras de juta moídas foram colocadas em um balão de fundo redondo. A solução aquosa de NaClO_2 foi preparada adicionando NaClO_2 , previamente pesado, em água destilada a uma concentração de 3% m/v sob agitação magnética. A solução foi acidificada por gotejamento de ácido acético glacial, ainda sob agitação magnética até pH 4. A solução acidificada foi adicionada ao balão, junto à fibra, e o sistema foi submetida à aquecimento de 60 °C e colocado sob agitação mecânica por 1h (uma hora). Ao final de 1h de reação o sistema foi filtrado, as fibras resultantes foram lavadas brevemente com água destilada. Este procedimento de extração foi repetido sucessivamente por mais duas vezes, completando três extrações. Após a última extração as fibras foram lavadas com água destilada até pH neutro e guardadas imersas em água. A proporção utilizada neste sistema entre a fibra e a solução foi de 1/40 (massa de fibra (g)/volume de solução (ml)). Este procedimento resultou na fibra denominada JF_Cl. É importante salientar que a solução foi preparada na hora do uso, pois a solução pronta sob repouso perdia a eficiência oxidante devido à formação de óxido de cloro (ClO_2) logo após a acidificação. A Figura 24 mostra uma foto do material durante o branqueamento da fibra de juta.

Figura 24: Reação de branqueamento da fibra de juta.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.3 Tratamento Alcalino

A fibra branqueada foi imersa em solução de NaOH 5% durante 1 h a 80 °C sob agitação mecânica e, após esse período, a mistura foi filtrada e as fibras resultantes foram lavadas brevemente com água destilada. Este procedimento de extração foi repetido sucessivamente por três vezes. A proporção entre a fibra e a solução para esse sistema, bem como a vidraria e aparelhagem foram as mesmas usada para o branqueamento. Após a última extração, as fibras foram lavadas com água destilada até pH neutro e guardadas imersas em água. Este procedimento resultou na fibra alcalinizada denominada JF_al (GRAFOVA et al., 2011).

4.2.4 Hidrólise Ácida

A fibra JF_al foi suspensa em água destilada em um balão tritubulado e colocada sob agitação mecânica. O sistema foi resfriado com o auxílio de um banho de gelo. O ácido sulfúrico concentrado foi adicionado gota a gota, no balão contendo a

suspensão JF_al/água, até atingir a concentração de ácido desejada (10% m/v). Após a adição do ácido, o banho de gelo foi removido e a suspensão foi aquecida sob agitação a 40 °C durante 4hs. As fibras hidrolisadas foram lavadas com água destilada até pH neutro. Para finalizar, as fibras, assim que neutralizadas pela lavagem, retornaram ao balão onde foi adicionada uma solução de hidróxido de sódio a 2% m/v. A suspensão foi aquecida a 80 °C durante 1h obtendo-se a fibra hidrolisada JF_ha. A fibra foi mantida encharcada durante todo o processo de purificação para facilitar as reações envolvidas nas etapas de purificação (LUNZ et al. 2012).

A fibra JF_ha foi seca em estufa a vácuo a 60 °C durante a noite. Em seguida, 5 g de fibra foram pulverizados em moinho analítico A11 (IKA).

4.2.5 Titanação

As 5 g de fibras pulverizadas foram dispersas em 250 ml de isobutanol por um homogeneizador Ultra-Turrax T 25 digital durante 5 minutos a 20 000 rpm, com o objetivo de provocar fibrilação por cisalhamento. Ácido nítrico foi adicionado a fim de manter o pH da reação próximo a 4. Preparou-se uma solução com 0,53 g de isopropóxido de titânio (Tip) em 5 ml de isobutanol. A suspensão acidificada de fibra em isobutanol foi adicionada a um balão de fundo redondo de vidro e colocado sob agitação mecânica. A solução de Tip foi adicionada gota a gota à suspensão de fibras sob agitação vigorosa a temperatura ambiente (25 ± 3 °C). O sistema ficou sob agitação reduzida durante 2 h. Nos últimos 20 min, a temperatura foi elevada a 60 °C. As fibras foram filtradas e lavadas com água destilada em abundância e secas em estufa durante a noite sob vácuo a 60 °C, obtendo-se a fibra modificada com titânio (JF_Ti) (KELLEY et al. 2002; MAHSHID et al. 2009).

4.2.6 Silanização

A fibra silanizada (JF_APTMS) foi obtida de um modo semelhante, no entanto, a suspensão da fibra pulverizada e a solução foram preparadas em metanol. A solução de silano foi preparada com 0,12 g de APTMS em 5 ml de metanol. Num balão de vidro sob agitação mecânica, adicionou-se gota a gota solução de (3-

aminopropil)trimetóxisilano (APTMS) à suspensão de fibras. O pH foi mantido entre 4,5 e 5,5. A reação ocorreu durante 1 h à temperatura ambiente e por 20 minutos adicionais a 60°C. As fibras foram filtradas, lavadas com água destilada em abundância e secas em estufa a vácuo durante a noite a 60 °C (RONG et al., 2001).

4.2.7 Dupla modificação com Tip e APTMS

A fibra duplamente modificada (JF_Ti + APTMS) foi obtida seguindo as reações consecutivas com Tip e APTMS como descritas anteriormente nos itens 4.2.5 e 4.2.6.

É importante salientar que os tratamentos químicos para purificação e modificações obedeceram a mesma ordem da descrição dos itens: Branqueamento, tratamento alcalino, hidrólise ácida, titanação, silanização e dupla modificação.

4.2.8 Obtenção do nanocompósitos com PA6

Todos os materiais foram obtidos em microextrusora, mini-extrusora dupla-rosca MiniLab II Micro Compounder, Haake, cuja capacidade de alimentação é de cerca de 5 gramas de material, desse modo, os nanocompósitos foram produzidos com 4,750 g de polímero e 0,250 g de fibra vegetal. Portanto, todas as fibras foram adicionadas no teor de 5% em massa nos compósitos.

A extrusora utilizada possui um sistema de *by-pass*, possibilitando reingresso da massa fundida ao início da rosca, simulando uma rosca com maior L/D. As Figuras 25 e 26 mostram a extrusora e o perfil fixo da rosca que foi utilizada.

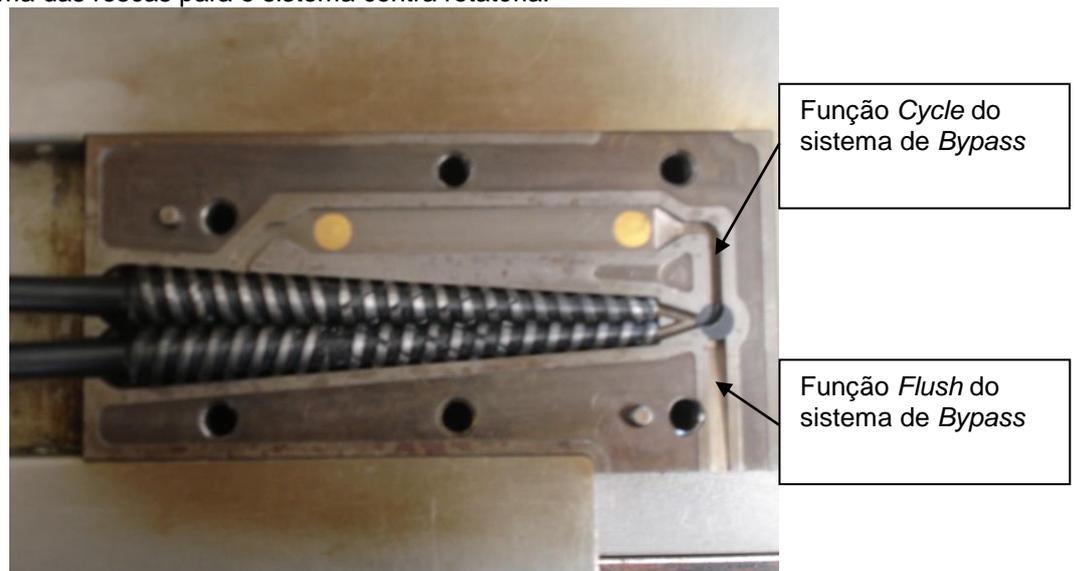
Antes do processamento, os materiais utilizados, PA6 e fibras, foram secos em estufa a vácuo a 80 °C durante 24 h e então mantidos em dessecador até atingir a temperatura ambiente. A fim de avaliar a obtenção de nanofibrilas durante o processamento, foram realizados diferentes procedimentos mantendo-se constantes o modo de rotação das roscas (contra-rotacional), a temperatura de processamento em 230 °C e o tempo de ciclo na extrusora em 8 minutos. Entretanto, foram obtidos materiais processados sob diferentes velocidades de rotação, de 80, 100 e 120 rpm.

Figura 25: Mini extrusora dupla-roscas contra-rotante Haake Minilab.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 26: Esquema das roscas para o sistema contra rotatória.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS OBTIDAS

4.3.1 Análise visual

A purificação da fibra de juta foi acompanhada visualmente pela alteração nas suspensões da fibra original e das fibras obtidas em cada fase do tratamento químico. As fibras foram mecanicamente dispersas no homogeneizador Ultra-Turrax

em água, metanol e isobutanol na razão 1/50 m/v (Fibra / meio de dispersão). Uma porção das suspensões foi imediatamente transferida para frascos de vidro, onde foram observados após 30 minutos de repouso.

4.3.2 Microscopia Eletrônica de varredura (SEM)

A morfologia das fibras, antes e após a purificação e modificação, foram acompanhadas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura. As fibras foram recobertas com uma fina película de ouro. As observações foram realizadas em dois microscópios: HITACHI TM3000, para uma observação mais qualitativa e em um equipamento FEI QUANTA 250, com o objetivo de observar as alterações na superfície das fibras.

4.3.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)

A caracterização estrutural de cada amostra de fibra vegetal por espectroscopia na região do infravermelho médio - 4000 a 400 cm^{-1} - foi realizada em equipamento Varian, modelo Excalibur. A técnica utilizada foi de ATR (reflexão total atenuada) empregando cristal de diamante/Zn, Se, com 100 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} . A técnica permitiu a identificação de mudanças estruturais na fibra de juta considerando o aparecimento e/ou o deslocamento de bandas de absorção, devido à remoção dos componentes não celulósicos e inserção de modificadores na celulose.

4.3.4 Difratometria de Raios X (XRD)

Foram obtidos padrões de difração para amostras de fibra de juta original, para cada etapa do tratamento químico na purificação e para as fibras com suas superfícies modificadas. Foram medidos com um difratometro de raios X utilizando radiação $\text{Cu K}\alpha$ com filtro de Cu ($\lambda = 1,5406\text{ \AA}$) a 30 kV e 15 mA, numa faixa de 2θ entre $2 - 40^\circ$ e com velocidade de goniômetro de $0,5^\circ/\text{min}$. O índice de cristalinidade (CI) foi determinado a partir da Equação 1.

$$CI (\%) = \left(1 - \frac{I_{am}}{I_{200}}\right) \times 100$$

Equação 1

Onde I_{200} é a altura do pico de 2 0 0 (I_{200} , $2\theta = 22,6^\circ$) e o I_{am} é o mínimo entre os picos 2 0 0 e 1 1 0 (I_{am} , $2\theta = 18^\circ$) (CHEN; YU; LIU, 2011; CHENA et al., 2011; MORÁN et al., 2008).

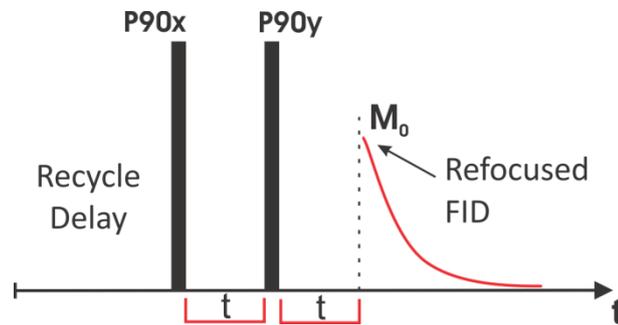
4.3.5 Medidas de NMR de baixo campo

As análises foram realizadas em instrumento de ressonância magnética nuclear (NMR) MARAN Ultra 0,54 T de baixo campo (23,4 MHz para o ^1H), operando a 30 °C. Para todas as amostras, foram colocados valores de massa conhecidos em tubos de 18 mm de diâmetro e foram aguardados 10 minutos em repouso em equipamento para estabilização térmica.

Foram utilizadas as sequências de pulsos Eco Sólido (*Solid Echo*) e Inversão-Recuperação (*Inversion-Recovery*). A primeira, para conhecimento dos índices de amplitude de cada amostra. A segunda, para a avaliação do efeito das alterações estruturais da fibra sobre a morfologia das cadeias, especificamente em domínios de espessura da ordem de 15 a 20 nm.

O Eco Sólido é uma sequência de pulsos designada para refocar sistemas de até dois spins que apresentem forte acoplamento dipolar, perfazendo todo o sinal de decaimento e sem interferência do tempo morto do equipamento (*dead time*). Basicamente consiste em um pulso de 90° seguido por outro pulso de 90° deslocado 90° com o uso de ciclagens de fase adequadas. Neste trabalho foi utilizado um tempo entre os pulsos (t) de 3 microssegundos. O pulso de 90° utilizado foi de $7,5 \mu\text{s}$ e o sinal de decaimento composto por 2048 pontos espeçados por $1 \mu\text{s}$. Foram realizadas 64 repetições com tempo de espera de 2 s entre cada uma delas.

Figura 27: Sequência de pulsos Eco Sólido. Os índices x e y remetem às ciclagens de fase, onde $x=0213$ e $y=1122$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O sinal inicial e máximo do decaimento (M_0) obtido é diretamente proporcional à fração molar de hidrogênios presente na amostra. A razão entre M_0 e a massa da amostra (m) é conhecida como Índice de Amplitude (*amplitude index*) (Equação 2) e pode ser utilizada em inúmeros estudos para o acompanhamento da variação da quantidade de hidrogênios em funções de reações químicas que venham a ocorrer.

$$AI = \frac{M_0 \text{ (eV)}}{m \text{ (g)}} \quad \text{Equação 2}$$

A sequência de pulso de inversão-recuperação ($p180x - t - p90x$) foi empregada para a obtenção dos tempos de relaxação longitudinais (T_{1H}) das amostras e para avaliação dos domínios em uma escala de 15 a 20 nm. Para todas as amostras foi utilizada uma faixa logarítmica de 40 valores de tempos (t) de 0,1 – 5000 ms. Para cada valor de tempo foram realizadas 8 repetições com tempo de espera de 2 s entre elas. O tempo de relaxação longitudinal T_{1H} foi obtido a partir da Equação 3.

$$M_x(t) = M_0 \left[1 - 2 \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right] \quad \text{Equação 3}$$

Que pode ser reescrita na forma da Equação 4.

$$\ln\left(\frac{M_0 - M(t)}{2M_0}\right) = -\frac{t}{T_1} \quad \text{Equação 4}$$

Onde M_0 é a magnetização máxima, ou de equilíbrio, $M(t)$ é a magnetização em cada tempo de recuperação t e $-1/T_1$ é o coeficiente angular da reta.

Uma vez que o processo de relaxação longitudinal em sistemas poliméricos é governado preferencialmente por processos de difusão de spins em domínios acoplados, é possível traçar uma estimativa do caminho em nanômetros percorrido pela magnetização durante a relaxação dos spins através da Equação 5.

$$r = \sqrt{6nDt}$$

Equação 5

Onde n é um fator relacionado às dimensões do domínio. Neste caso foi utilizado $n=3$. Para o coeficiente de autodifusão D utilizou-se o valor do polietileno de $0,83 \text{ nm}^2 \text{ ms}^{-1}$ e o tempo de relaxação longitudinal de cada amostra para t .

4.3.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade à decomposição térmica das fibras de celulose (com e sem modificação) foi avaliada em analisador termogravimétrico TA, modelo Q500. A curva termogravimétrica e a derivada (TG/DTG) foram obtidas entre $25 - 700^\circ\text{C}$, a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera de nitrogênio. A perda de massa inicial, informação extraída na faixa de temperatura entre 25 e 180°C , a temperatura de degradação inicial a 2% de perda de massa $T_{0,02}$, e a temperatura de máxima taxa de degradação foram determinadas. Foram também obtidas curvas isotérmicas a 230°C durante 35 minutos em atmosfera de nitrogênio.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

4.4.1 Microscopia Eletrônica de varredura

Foram observadas as superfícies criofraturadas e metalizadas com ouro de corpos de prova prensados permitindo avaliar a homogeneidade do compósito, a presença de vazios, o nível de dispersão em micro e nanoescala da carga na matriz polimérica, bem como sua compatibilidade, presença de agregados e possível

orientação das nanofibras. As micrografias foram geradas no equipamento FEI QUANTA 250.

4.4.2 Análise Termogravimétrica

A curva termogravimétrica e a derivada (TG/DTG) foram obtidas entre 25 – 700 °C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera de nitrogênio para as amostras de nanocompósitos de PA6 com fibras.

4.4.3 Análise Termo Dinâmico-Mecânica (DMTA)

Foram realizadas análises dinâmico-mecânicas do polímero puro, bem como dos nanocompósitos preparados, tendo sido conduzidas em aparelho analisador dinâmico-mecânico TA Q800, com taxa de aquecimento de 10°C/minuto na faixa de temperatura entre -40°C e 140°C, com frequência de 1 Hz e deformação de 0,1%.

Os corpos de prova foram preparados a partir do extrusado que foi picotado e moldado em prensa hidráulica a 240 °C por 10 minutos em pressão de 10000 psi. Os corpos de prova possuíam dimensão de 20 x 15 x 3 mm. Após a preparação, foram condicionados em estufa a 80°C por 24 h antes da análise. As medidas foram realizadas no modo de deformação *singlecantilever*.

4.4.4 Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)

Todas as amostras foram mantidas a 10 °C durante 5 minutos, aquecidas a uma taxa de 10° C/min a 230 °C, subsequentemente mantidas durante 5 minutos para apagar o histórico térmico, depois resfriadas a uma taxa de 10 °C/min até 10 °C, mantida subsequentemente durante 5 min e aquecidas novamente com a mesma taxa. A análise ocorreu sob atmosfera de nitrogênio. As temperaturas de fusão (T_m), de cristalização (T_c) e de transição vítrea (T_g) foram determinadas a partir da segunda varredura. A T_m foi tomada como a temperatura máxima da endoterma de fusão. A T_g foi tomada como o ponto de inflexão do incremento de calor específico na transição vítreo-borrachoso. O grau de cristalinidade (X_c) das amostras foi calculado de acordo com Equação 6.

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{w \cdot \Delta H_m^\circ} \cdot 100$$

Equação 6

Onde ΔH_m é a entalpia de fusão da amostra (PA6 ou nanocompósito com fibra); ΔH_m° é a entalpia de fusão para a PA6 100% cristalina ($\Delta H_m^\circ = 230$ J/g) e w é a fração de massa para a PA6 nos compósitos (KIZILTAS et al. 2011).

4.4.5 Reologia

O comportamento reológico no estado fundido da PA6 e dos nanocompósitos foi avaliado em reômetro TA, modelo AR-2000, com geometria de placas paralelas de 25 mm de diâmetro, a 230 °C. As medidas foram efetuadas em atmosfera inerte, tanto em cisalhamento contínuo quanto em regime oscilatório (ou dinâmico). A fim de se observar a região de viscoelasticidade linear dos materiais, foram realizados ensaios de varredura de deformação, na frequência de 1 Hz para todas as amostras. Foi selecionada uma deformação de 4% para todos os ensaios realizados. Foram determinados os módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') e as viscosidades complexas ($|\eta^*|$).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente serão apresentados os resultados relativos à fibra de juta original e as tratadas por diversos processos químicos, que são o branqueamento, o tratamento alcalino, a hidrólise com ácido sulfúrico a 10%, a titanação com Tip, a silanização com APTMS e a tratada com ambos os reagentes. Os tratamentos foram sequenciais até a hidrólise, isto é, as fibras titanizadas e silanizadas sofreram todos os tratamentos prévios até a hidrólise.

Após os tratamentos e a caracterização das fibras de juta, foram preparados os compósitos por extrusão e então estes materiais foram caracterizados.

Na Tabela 7 são apresentados os códigos das amostras e seus respectivos tratamentos. O tratamento na fibra de juta foi sequencial na mesma ordem da tabela abaixo.

Tabela 7: Apresentação dos códigos das amostras e seus respectivos tratamentos.

Código das amostras	Tratamentos nas fibras
JF	Fibra natural
JF_Cl	Com clorito de sódio
JF_al	Com hidróxido de sódio
JF_ha	Hidrolizada com 10% H ₂ SO ₄
JF_Ti	Fibra de juta titanizada
JF_APTMS	Fibra de juta silanizada
JF_Ti+APTMS	Com ambos Ti e Si

Fonte: Elaborado pelo autor.

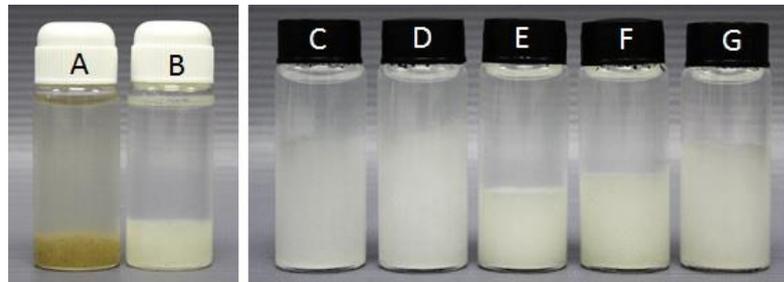
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS

5.1.1 Análise visual de decantação das suspensões

As fibras JF, JF_Cl, JF_al, JF_ha, JF_Ti, JF_APTMS e JF_Ti + APTMS foram suspensas em água e a JF_ha foi também suspensa em metanol e isobutanol utilizando um dispersor Ultra Turrax durante 2 minutos a 20 000 rpm. A Figura 28 mostra fotografias das suspensões em água após 30 min de repouso. A alteração na cor e dispersão das fibras é uma indicação da remoção de substâncias, como lignina e hemicelulose, após os tratamentos químicos aplicados. Observa-se uma suspensão mais estável para as fibras purificadas e modificadas em comparação com as fibras JF e JF_Cl. A separação de fases (suspensão e água) é observada para todas as amostras, mas a fibra JF_ha está melhor dispersa. A provável formação de uma dupla camada de repulsão elétrica entre as microfibrilas suspensas devido aos grupos sulfato ligados à superfície da fibra, permite uma melhor dispersão na água (ORTS et al. 2005). As fibras modificadas mostraram maior precipitação, observada especialmente para a fibra JF_Ti, seguida pela

JF_APTMS e JF_Ti + APTMS nessa ordem. A reação de sol-gel com Tip em pH 4, como utilizada neste trabalho, favorece a formação de agregados de titânia, aumentando, provavelmente, a densidade da fibra JF_Ti, provocando uma maior precipitação (SU; HONG; TSENG, 2004). Reações de silanização em pH acima do ponto isoelétrico do silício, onde o pH é aproximadamente 2, resultam em partículas esféricas contribuindo grandemente para a decantação da fibra JF_APTMS (POPE; MACKENZIE, 1986). Apesar de não se esperar, a fibra modificada com ambos os tratamentos com Ti e Si apresenta uma melhor dispersão em água, seguida pelas tratadas separadamente.

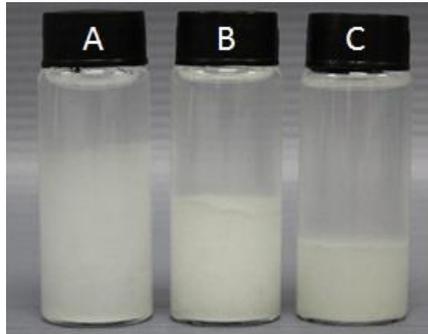
Figura 28: Dispersão em água das fibras: a) JF, b) JF_Cl, c) JF_al, d) JF_ha, e) JF_Ti, f) JF_APTMS and g) JF_Ti+APTMS após 30 minutos de repouso.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As suspensões de fibra JF_ha em água, metanol e isobutanol foram observadas e são mostradas na Figura 29. A fibra JF_ha está melhor dispersa em água devido às ligações de hidrogênio formadas entre a água e a fibra e, provavelmente, ao seu menor diâmetro que permite a permeação da molécula de água pela estrutura da fibra. O aumento na decantação é proporcional à redução da polaridade dos solventes utilizados para as modificações, que é diretamente proporcional ao aumento da cadeia carbônica. O resultado observado indica que as condensações do Tip e do APTMS podem ter ocorrido preferencialmente na superfície das fibras, formando um filme e envolvendo as fibras.

Figura 29: Dispersão da fibra JF_ha em: a) água, b) metanol e c) isobutanol após 30 minutos de repouso.

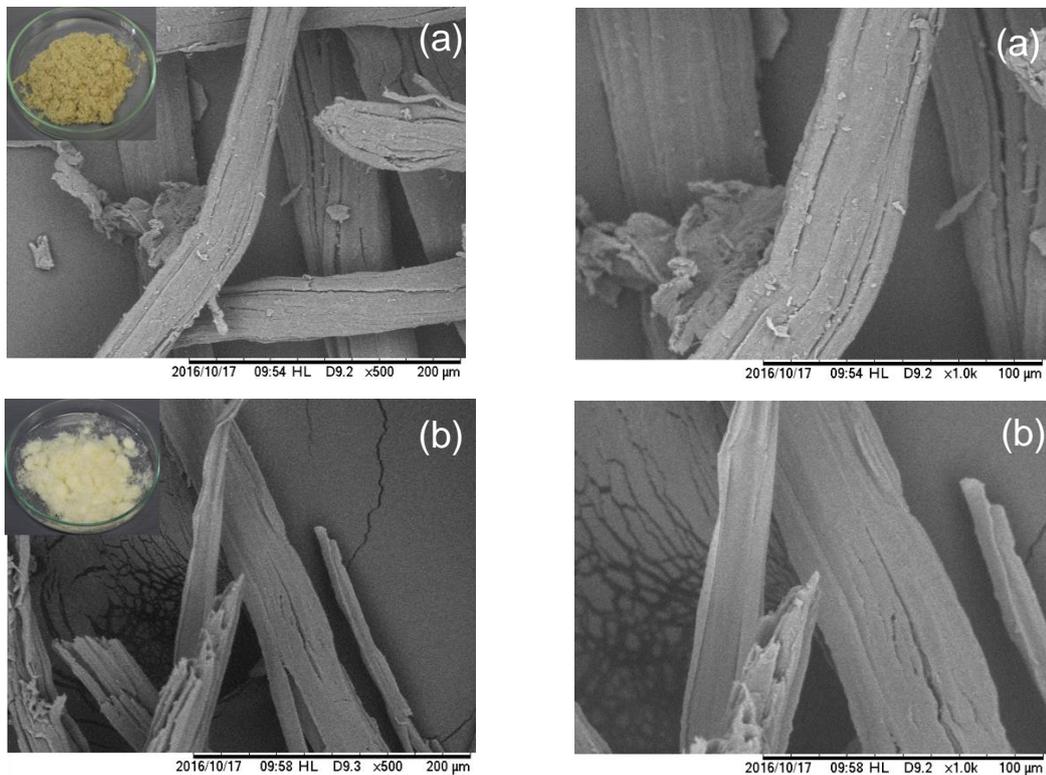


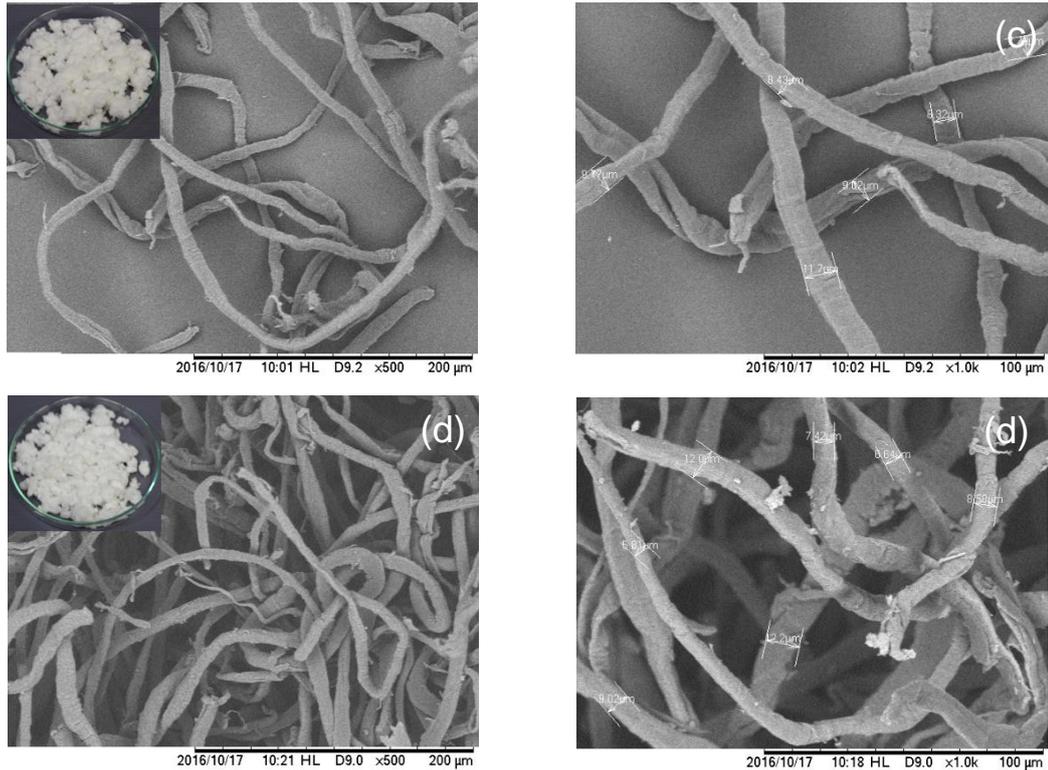
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As micrografias de SEM na Figura 30 mostram o efeito dos tratamentos sobre a morfologia das fibras devido à remoção de lignina e hemicelulose e após hidrólise com ácido sulfúrico, tal como será descrito posteriormente na análise FTIR.

Figura 30: Micrografias de SEM das amostras (a) JF, (b) JF_Cl, (c) JF_al, (d) JF_ha com 500x (inserção de fotos da fibra seca) e 1000x de ampliação.





Fonte: Elaborado pelo autor.

A estrutura geral observada para a fibra de juta original JF (Figura 30a) é semelhante à amostra branqueada JF_Cl (Figura 30b), onde as fibras têm grandes diâmetros (em torno de 75 μm), com fibras mais finas de cerca de 10 μm ligadas umas às outras formando uma grande fibra, bem como fissuras ao longo delas. No entanto, a superfície da fibra JF_Cl aparece livre das partículas superficiais observadas na fibra original, bem como a mudança de cor de marrom, na fibra original para amarelo pálido na branqueada (observada nas fotos adicionadas às micrografias).

Apenas após a extração da hemicelulose por tratamento com NaOH, pode ser observada uma alteração significativa no diâmetro das fibras, mostrando que esta foi fibrilada e o diâmetro diminuiu de cerca de 30-75 μm para 7-11 μm (Figura 30c). As fotos adicionadas também mostram mudanças na fibra JF_al, que são mais brancas.

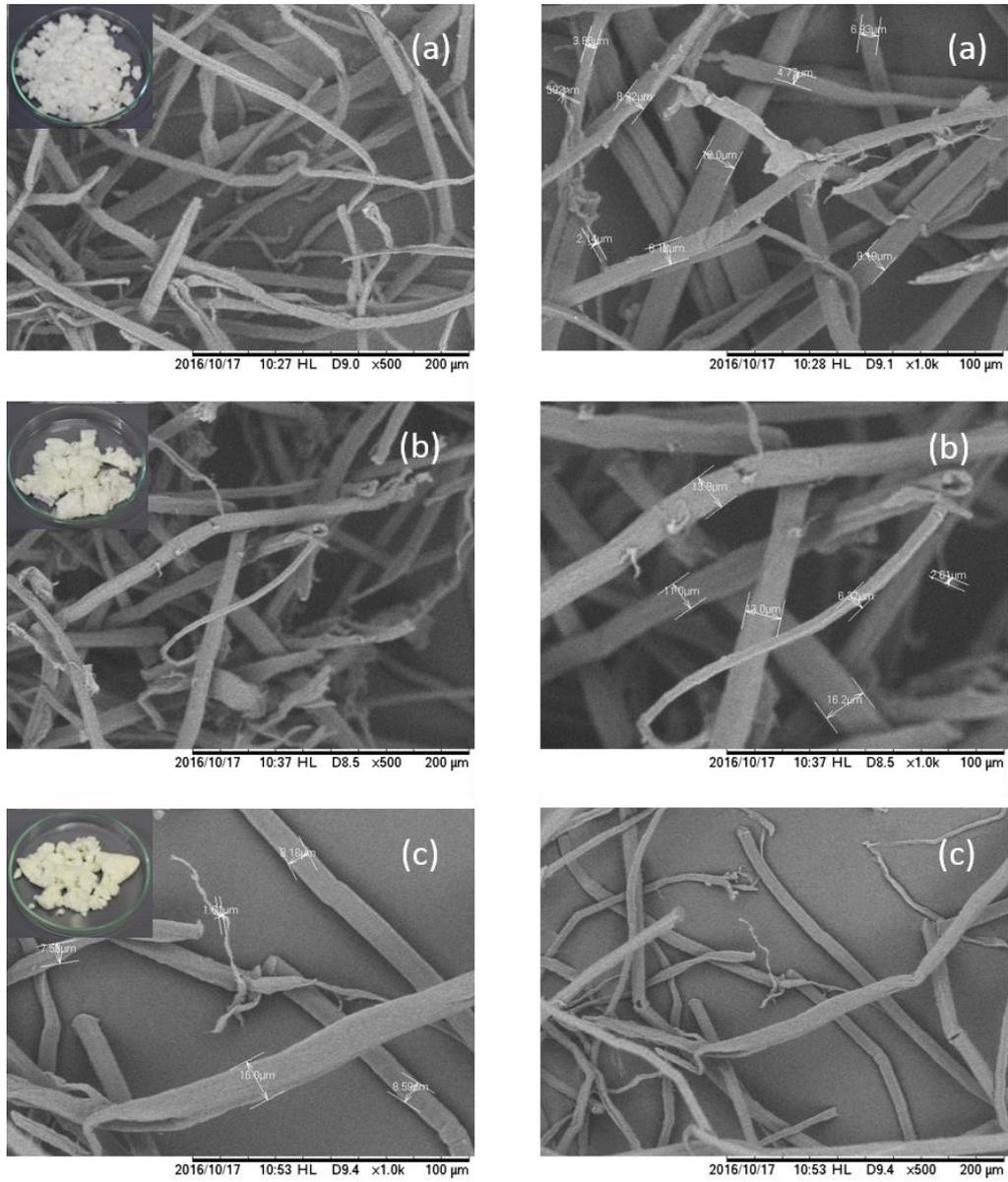
Depois do tratamento com H_2SO_4 (Figura 30d), a estrutura de fibra JF_ha individualizada manteve o seu comprimento, indicando a preservação dos domínios amorfos de cadeias de celulose. Fibras com diâmetros menores (abaixo de 2 μm)

são observadas e ocorreu mais fibrilação. Isto é provavelmente devido a uma alteração na interação entre as fibrilas causadas pela inserção dos grupos sulfato.

A Figura 31 apresenta as micrografias de amostras tratadas com Tip, APTMS e após duplo tratamento. De forma geral, pode ser observado que para todas as fibras tratadas há fibras com diâmetro reduzido, mostrando que o cisalhamento imposto pelo dispersador mecânico induz maior fibrilação. No entanto, as micrografias mostradas na Figura 31c indicam que aqueles que sofreram ambos os tratamentos têm diâmetro ainda menor. É importante enfatizar que após a dispersão em Ultra Turrax, seguida de modificação superficial, as fibras de menor diâmetro não se agregaram quando secas em estufa.

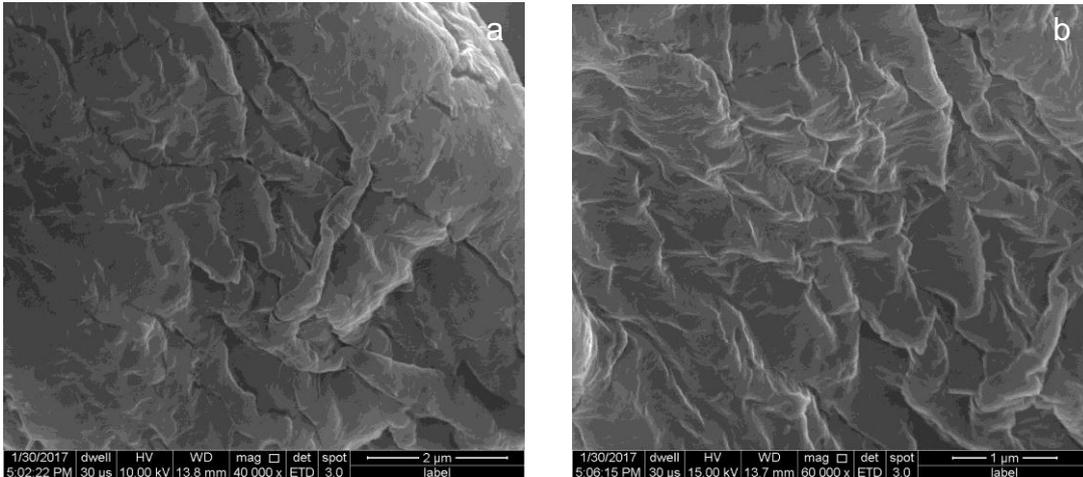
A Figura 32 mostra micrografias de FESEM de alta ampliação da fibra hidrolisada JF_ha, usada como referência, para as comparações com as fibra modificadas com Ti e Si. Na fibra hidrolisada é observada uma morfologia suavizada sem indícios de partículas aderidas à superfície. Já as micrografias da fibra JF_Ti, na Figura 33, exibem um revestimento de grãos de titânia (TiO_2) sobre a fibra, formando uma camada superficial nanoporosa, em que a textura superficial parece ter características densas e consiste em partículas esféricas e de diâmetros de cerca de 60-120 nm, contendo ainda aglomerados de partículas, devido à formação de agregados, como mencionado no teste de decantação das fibras em suspensão em água.

Figura 31: Micrografias de SEM das amostras (a) JF_Ti, (b) JF_APTMS, (c) JF_Ti+APTMS com 500x (com a foto da fibra seca inserida) e 1000x de ampliação.



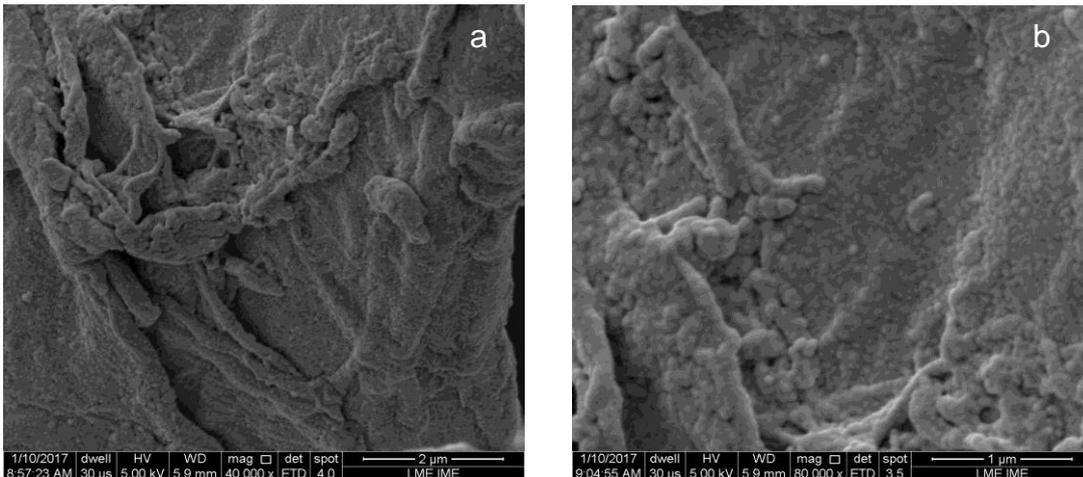
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 32: Micrografias de FESEM da superfície da fibra JF_ha com (a) 40 000 e (b) 60 000 de ampliação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

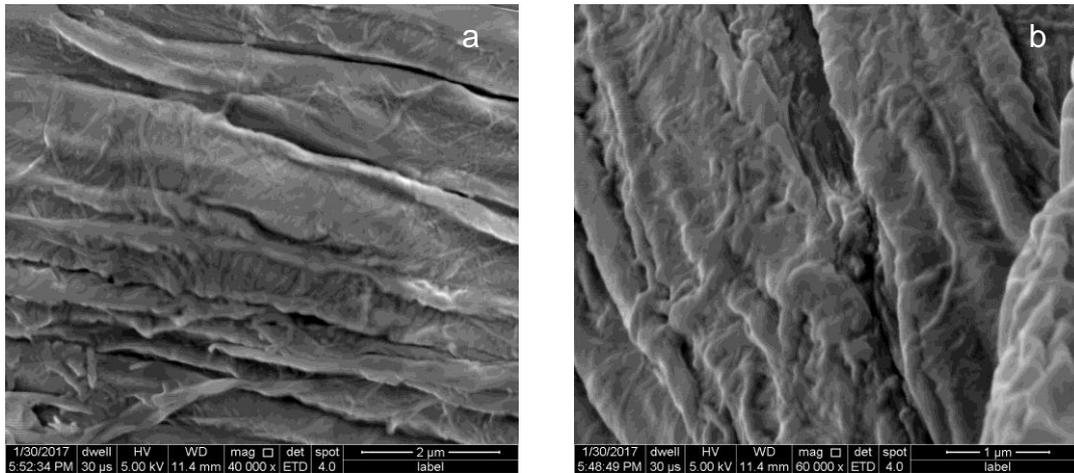
Figura 33: Micrografias de FESEM da superfície da fibra JF_Ti com (a) 40000 e (b) 80000 de ampliação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

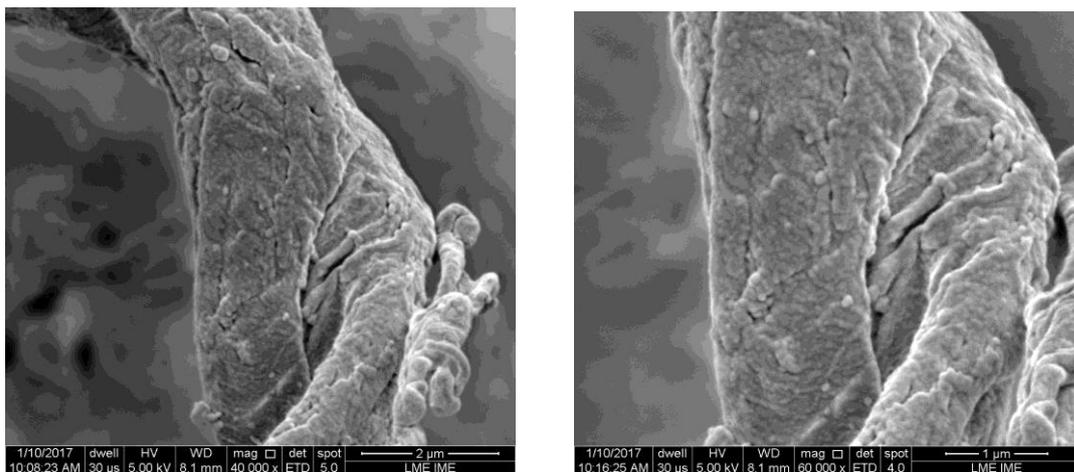
Diferentemente da observação feita na superfície da fibra JF_Ti, não é possível notar partículas ou agregados ligados na superfície da fibra JF_APTMS na Figura 34, contudo nota-se que há uma aparência de revestimento na superfície da fibra e observa-se bem mais as nanofibras da celulose na superfície e uma maior rugosidade, quando comparada com a superfície da fibra JF_ha na Figura 32.

Figura 34: Micrografias de FESEM da superfície da fibra JF_APTMS com (a) 40000 e (b) 60000 de ampliação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 35: Micrografias de FESEM da superfície da fibra JF_Ti+APTMS com (a) 40 000 e (b) 60 000 de ampliação.

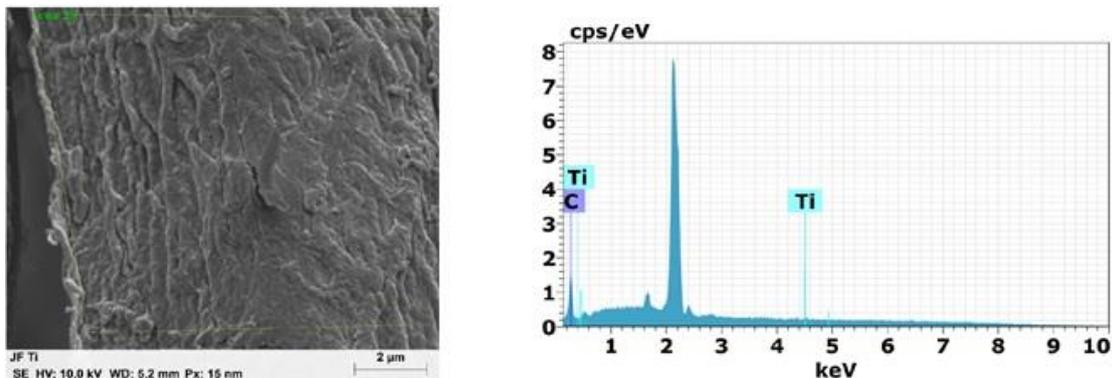


Fonte: Elaborado pelo autor.

Um revestimento nanoporoso de grãos esféricos (com diâmetros ligeiramente menores em relação à fibra JF_Ti, na faixa de 50-100 nm) com características densas também é observado para a fibra JF_Ti+APTMS. Porém, dentre as fibras modificadas, foi a que apresentou melhor dispersão em água. Este fato pode ter relação à segunda ressuspensão por ultra-turrax. Este procedimento pode ter lixiviado aglomerados de partículas de titânia mais externos, além de se ter um caráter mais hidrofílico devido aos grupos silanóis da superfície originados do APTMS.

A composição química da superfície da fibra modificada foi estudada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Para as fibras de celulose revestidas, nem todos os elementos químicos presentes puderam ser detectados devido ao revestimento com ouro. A Figura 36 apresenta uma micrografia cuja fibra (JF_Ti) foi analisada por EDS e a presença dos átomos de titânio e carbono, mostrados no espectro ao lado da micrografia confirma que o agente de acoplamento de titânio reagiu sobre a superfície de celulose. O titânio e o carbono foram os únicos dois elementos encontrados, sendo o oxigênio não claramente detectado. Além desses, o ouro, que não foi marcado, pois era a camada de revestimento, assim como nos trabalhos de Daoud, Xin e Zhang (2005) e Lu, Askeland e Drzal (2008). A Tabela a seguir da micrografia e do espectro de EDS na Figura 36 foi gerada durante a análise de EDS, e exibe uma composição percentual entre o carbono e titânio. É possível observar que a quantidade do elemento metálico (titânio) é superior à do elemento principal da fibra de celulose (carbono), confirmando o revestimento quase total de titânia na fibra.

Figura 36: Micrografia de SEM e espectro de EDS da fibra JF_Ti.



Spectrum: area 29

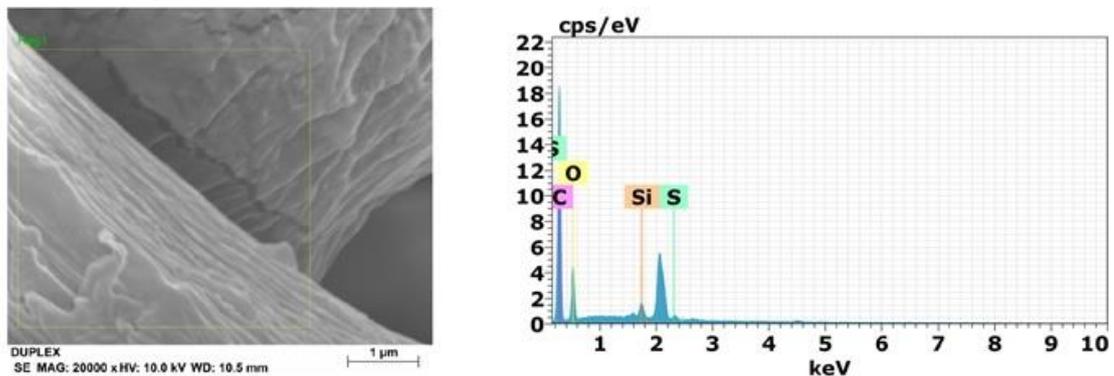
El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
C	6	K-series	0.70	44.37	76.07	0.15
Ti	22	K-series	0.87	55.63	23.93	0.07
Total:			1.57	100.00	100.00	

Fonte: Elaborado pelo autor.

Através desta observação é possível inferir que a camada de titânia interfere na detecção e quantificação de outros elementos, menos abundantes e mais leves, e presentes na estrutura da celulose.

Para a fibra modificada com o silano APTMS, foi possível detectar a presença de outros elementos na fibra como o oxigênio e enxofre que não foram possíveis de serem detectados para a amostra JF_Ti. A Figura 37 apresenta uma micrografia cuja fibra (JF_APTMS) foi analisada por EDS e a presença dos átomos de silício e carbono, bem como os já mencionados oxigênio e enxofre, indica que ocorre a silanização e que a hidrólise ácida fixou grupos sulfatos na fibra analisada.

Figura 37: Micrografia de SEM e espectro de EDS da fibra JF_APTMS.



Spectrum: Reg1

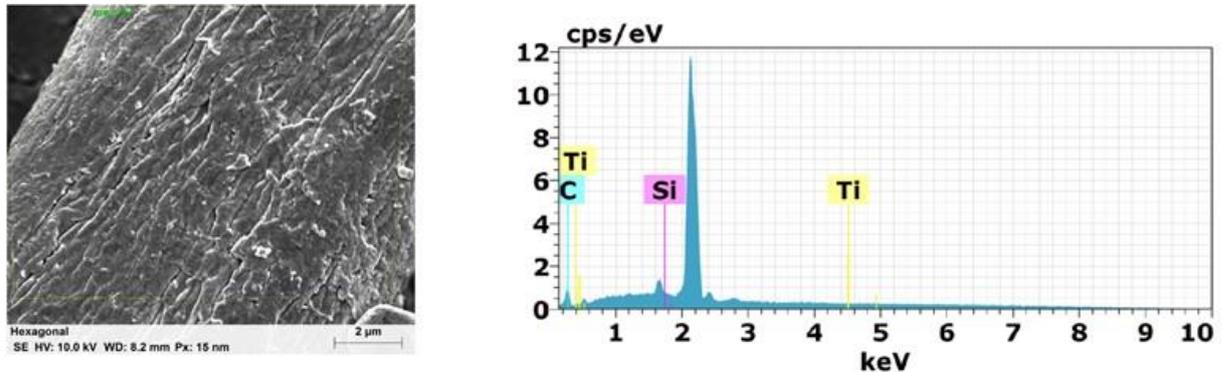
El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
C	6	K-series	70.56	70.56	77.66	8.21
O	8	K-series	24.01	24.01	19.84	3.20
Si	14	K-series	4.62	4.62	2.17	0.23
S	16	K-series	0.81	0.81	0.33	0.07
Total:			100.00	100.00	100.00	

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 38 apresenta uma micrografia cuja fibra (JF_Ti+APTMS) foi analisada por EDS e a presença dos átomos de carbono, silício e titânio, indica a dupla modificação. A tabela apresentada na Figura 38 mostra de forma qualitativa a distribuição percentual dos elementos detectados. É mostrado que o valor percentual do carbono é ainda menor que o observado na tabela da Figura 36. Esta observação indica uma dupla camada formada por titânia e silano interfere ainda

mais na detecção dos componentes da fibra de celulose, possivelmente devido à sua maior cobertura.

Figura 38: Micrografia de FESEM e espectro de EDS da fibra JF_Ti+APTMS.



El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
C	6	K-series	0.12	15.21	39.98	0.06
Si	14	K-series	0.07	8.88	9.98	0.03
Ti	22	K-series	0.58	75.91	50.05	0.06
Total:			0.77	100.00	100.00	

Fonte: Elaborado pelo autor.

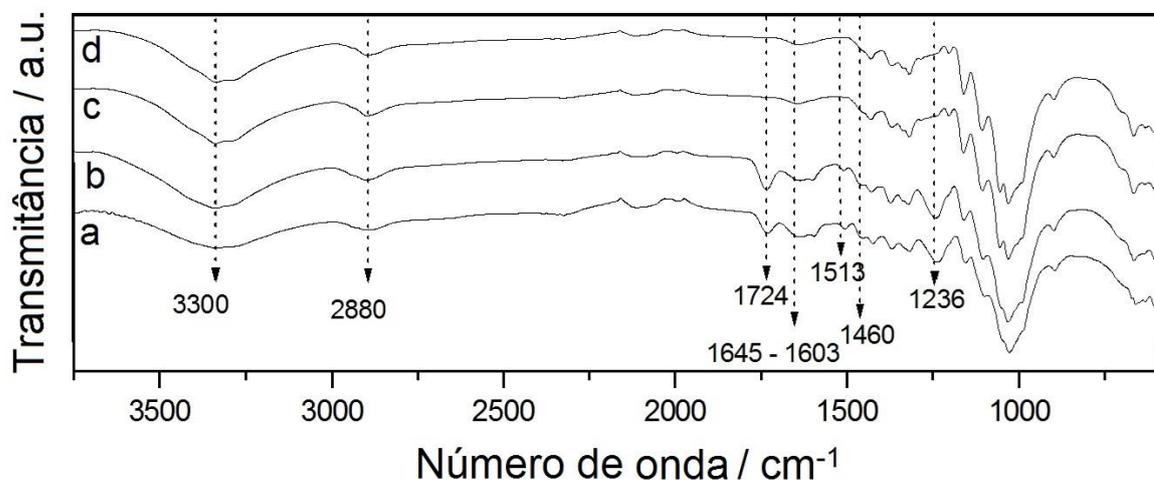
5.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A espectroscopia de FTIR foi realizada para caracterizar as variações na estrutura química de cada fibra de juta após diferentes tratamentos através da identificação dos grupos funcionais presentes. Todos os tratamentos na fibra de juta promoveram variações nas suas propriedades físico-químicas, resultando na remoção efetiva dos principais componentes amorfos, lignina e hemicelulose, após tratamentos químicos subsequentes. Além das alterações visuais observadas por micrografias SEM, a Figura 39 mostra a diferença entre os espectros de FTIR para amostras de JF original e para cada fibra após cada passo do tratamento químico realizado.

Em todos os espectros (Figuras 39 e 40), observaram-se picos dominantes na região de 3300 cm^{-1} referentes ao estiramento da ligação O-H e a 2880 cm^{-1} , relacionados com o estiramento C-H em hidrocarbonetos saturados. Após o branqueamento com NaClO_2 (espectro b), observa-se a redução das intensidades

dos picos em 1513 e 1460 cm^{-1} , representando a vibração C = C do anel aromático e a vibração de deformação C-H da lignina, respectivamente, que estão presentes no espectro (a) da fibra de juta original (CHEN *et al.*, 2011). Esses picos não são mais observados após o tratamento com NaOH, bem como a banda em 1724 cm^{-1} atribuída aos grupos acetyl éster e urônico da hemicelulose, e 1230 cm^{-1} , típica de vibração do grupo funcional C-O, éter aril-álquil de lignina, o que indica a remoção da lignina e hemicelulose (RAHMAN *et al.*, 2014 e CHEN *et al.*, 2011). O pico observado em 1603 a 1645 cm^{-1} pode ser atribuído à vibração de estiramento H-O-H da água absorvida (FATAH *et al.*, 2014 e CHEN *et al.*, 2011). O aumento da intensidade dos picos por volta de 1100 cm^{-1} e 1050 cm^{-1} pode ser atribuído ao aumento do teor de celulose devido à remoção de outros componentes da fibra. Ainda, o pico em 1100 cm^{-1} é atribuído ao estiramento simétrico glicosídico da celulose (C-O-C) e aquele em torno de 1060-1050 cm^{-1} ao estiramento da ligação C-OH (GWON *et al.*, 2010; VÁZQUEZ; GARCÍA, 2010).

Figura 39: Espectros de FTIR das amostras (a) JF, (b) JF_Cl, (c) JF_al e (d) JF_ha.

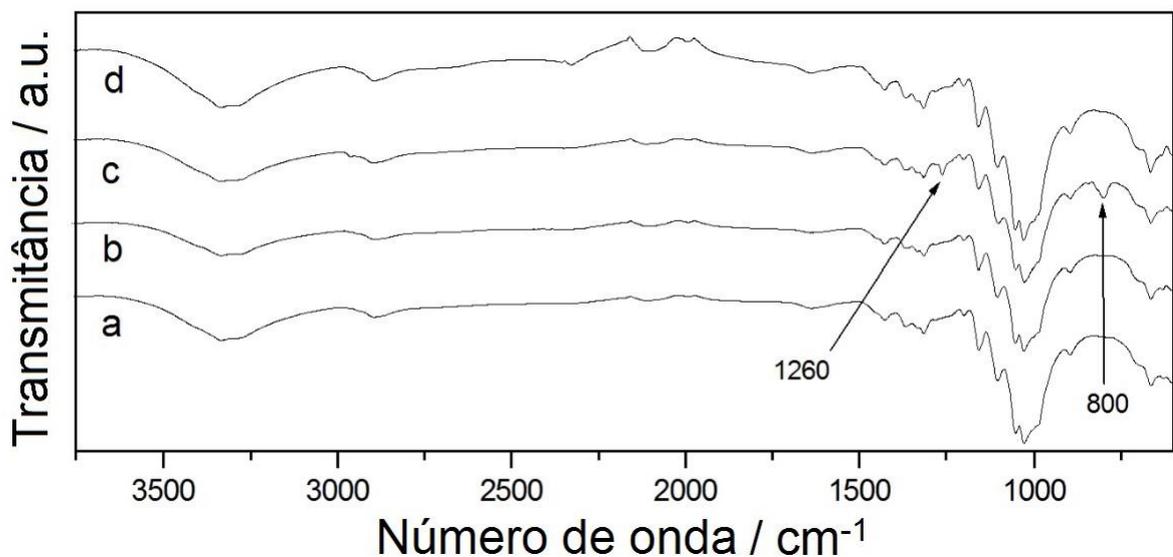


Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 40 mostra os espectros das fibras tratadas com Ti e Si em comparação com a fibra hidrolisada. De forma geral, nos espectros mostrados na Figura 38 são predominantes as bandas correspondentes à fibra de celulose. Variação no espectro c da Figura 40 foi observada através do surgimento de picos característicos que indicam a alteração química e a efetividade da reação entre a celulose e o APTMS. Primeiramente, são visualizados dois picos entre 2800-2900 cm^{-1} , característicos de

vibrações de ligação C-H. Os dois picos que se encontram em 1260 e 800 cm^{-1} são atribuídos à ligação de estiramentos Si-O-C e Si-C, respectivamente (GWON et al., 2010; VÁZQUEZ; GRACIA, 2010). A modificação da celulose com o Tip não mostrou grande alteração ao comparar com o espectro da fibra JF_ha (UDDIN et al, 2007). O espectro de FTIR de nanopartículas de TiO_2 apresenta três bandas. A primeira banda é a mais larga e é observada a 3500 cm^{-1} , correspondendo à vibração de estiramento do grupo hidroxila O-H das NPs de TiO_2 . A segunda é observada em torno de 1630 cm^{-1} , correspondendo aos modos de flexão dos grupos hidroxila em Ti-OH; a última é um pico a 1383 cm^{-1} relacionado às vibrações da ligação Ti-O. Nessas regiões já aparecem absorções que são referentes à própria celulose, por isso não foi possível detectar a alteração química com titânia.

Figura 40: Espectros de FTIR das amostras (a) JF_ha, (b) JF_Ti, (c) JF_APTMS e (d) JF_Ti+APTMS.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A banda fraca em 998 cm^{-1} atribuída aos grupos silanóis não reagidos produzidos na hidrólise do silano e a forte absorção de duas bandas na região de 1000 a 1200 cm^{-1} correspondente aos grupos Si-O-Si e Si-O-C_{celulose}, torna difícil associar completamente essas bandas, pois nesta faixa de números de onda há muitas absorções intensas relacionadas à própria celulose, sobrepondo qualquer outro pico de absorção característico das modificações químicas realizadas. A formação da dupla camada de modificação não pode ser detectada por esta técnica, pois o pico de absorção característico da ligação Ti-O-Si que se encontra numa faixa de 960 -

920 cm^{-1} (KANNAIYAN, et al., 2010; ZEITLER; BROWN, 1957) pode estar sobreposto pela banda característica da celulose, que se encontra ainda intensa nesta faixa de números de onda.

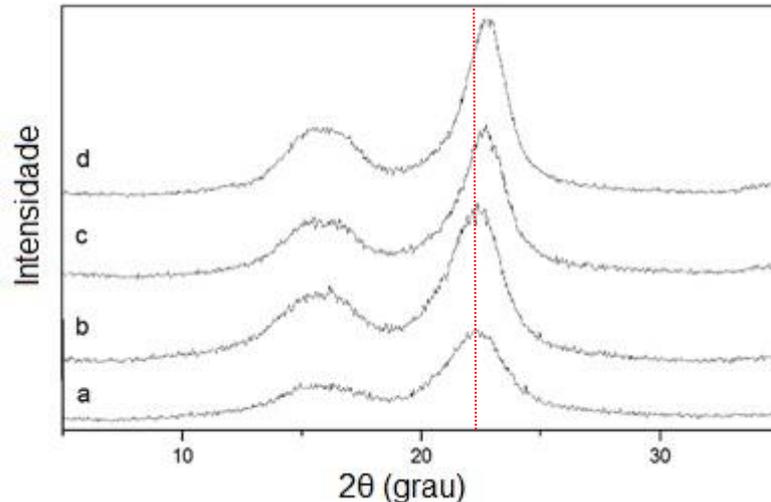
5.1.4 Difratometria de Raios X

Os padrões de difração de raios X da fibra de juta e das fibras tratadas quimicamente são mostrados na Figura 41. Os difratogramas de todas as amostras presentes nesta figura mostraram a presença de reflexões nas proximidades de $2\theta = 16^\circ$ e $22,6^\circ$, o que representa o padrão cristalino da celulose I (CHEN; YU; LIU, 2011; CHEN et al., 2011). Os resultados obtidos pelos difratogramas indicam que a estrutura cristalina da celulose não foi alterada nos tratamentos de branqueamento, alcalino ou de hidrólise realizados neste trabalho (KLEMM et al., 2005). A remoção de lignina e hemicelulose (componentes amorfos), foi acompanhada com aumento do índice de cristalinidade (Tabela 8), que foi de 66,5% para a fibra de juta original para 68,1% na fibra branqueada (JF_C1), devido à remoção da maior parte da lignina, como confirmado pelo FTIR. Após tratamento com NaOH, a cristalinidade da fibra JF_al aumentou mais acentuadamente, para 74,6%, devido à remoção de hemicelulose e lignina residual, também evidenciada por espectros de FTIR. Obteve-se uma cristalinidade de 78,6% após tratamento com ácido sulfúrico. A Tabela 8 também apresenta os valores de tamanho do domínio cristalino (r), obtidos nas análises de NMR.

A purificação da fibra de juta promoveu um suave deslocamento do pico de $2\theta = 22,6^\circ$ para ângulos maiores. Esse deslocamento ocorreu para as amostras JF_al e JF_ha, sugerindo uma maior aproximação das estruturas cristalinas da celulose após a remoção dos componentes amorfos, isto é, uma reorganização da estrutura cristalina da celulose, leva ao aumento do tamanho do cristalito. Este efeito é acompanhado pelo aumento da espessura de domínios cristalinos (r), obtidos por NMR. Embora obtendo um índice de cristalinidade (CI) elevado, as imagens de micrografias sugerem que a região amorfa da cadeia de celulose não foi atacada extensivamente, permanecendo longas após hidrólise ácida com baixa concentração de H_2SO_4 . A elevada cristalinidade das microfibrilas pode ser mais eficaz na

obtenção de reforços para materiais compósitos (CHEN; YU; LIU, 2011; CHEM, et al., 2011).

Figura 41: Difratogramas de raios X das amostras (a) JF, (b) JF_Cl, (c) JF_al e (d) JF_ha.



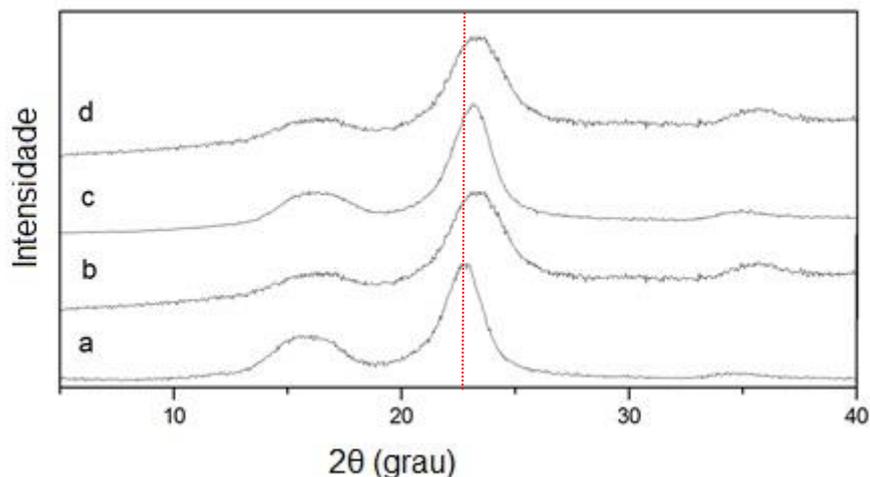
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os difratogramas de raios X das fibras modificadas são mostrados na Figura 42. O difratogramas da amostra JF_ha foi adicionado para comparações. De acordo com trabalhos da literatura (Rong et al., 2001; SHELTAMI; KARGARZADEH; ABDULLAH, 2015), espera-se uma redução no CI da fibra de celulose silanizada devido à formação de estruturas de polissiloxano. Tais moléculas de acoplamento grandes poderiam dificultar o empacotamento das cadeias de celulose. Porém, a silanização dos dois trabalhos citados acima é realizada em meio aquoso para que haja a hidrólise, auto-condensação, adsorção e graftização. No entanto, no presente trabalho utilizou um meio reacional sem adição de água. A hidrólise do agente silano pode ter ocorrido nas hidroxilas da superfície da fibra de forma acelerada, formando um filme. Tal reação pode explicar o fato da cristalinidade das fibras modificadas com APTMS aumentar para 82,6%. Como a silanização ocorreu em pH acima do ponto isoelétrico do Si, a formação do filme superficial pode não ter sido uniforme e ter favorecido um suave deslocamento do pico principal da celulose ($2\theta = 22,6^\circ$) para ângulos maiores, sugerindo um maior empacotamento das estruturas cristalinas acompanhada de um aumento da espessura de domínios cristalinos, como verificado por NMR, assim como ocorreu na purificação da fibra de juta e mostrado na Tabela 8. Para a amostra modificada com Tip, o mesmo processo pode ter ocorrido, pois não há diferença significativa na cristalinidade, quando comparada

com a fibra JF_APTMS, apresentando CI de 82.0%. Não foram observados picos adicionais nos difratogramas associados ao TiO₂.

Uma acentuada redução na cristalinidade é observada para a amostra JF_Ti+APTMS. A reação com APTMS foi realizada após a titanação da fibra, como descrita anteriormente. A redução do índice de cristalinidade sugere que a introdução do agente de acoplamento de silano pode ter ocorrido também nos domínios cristalinos devido à baixa disponibilidade dos grupos OH na superfície. O tamanho das moléculas do aminosilano é maior do que o dos grupos -OH, o que significa que a distância entre as cadeias de celulose aumentou após modificação e, conseqüentemente, a energia de atração intermolecular diminuiu. Esse argumento é sustentado pela redução do tamanho do domínio cristalino (*r*).

Figura 42: Difratogramas de raios X das amostras (a) JF_ha, (b) JF_APTMS, (c) JF_Ti e (d) JF_Ti+APTMS.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 8: Índice de cristalinidade e tamanho dos domínios cristalinos da fibra natural, purificada e modificada.

Amostra	Índice de cristalinidade (%)	<i>r</i> (nm)*
JF	66,5	14,6
JF_CI	68,1	20,6
JF_al	74,6	23,1
JF_ha	78,6	21,1
JF_APTMS	82,6	25,1
JF_Ti	82,0	21,5
JF_Ti+APTMS	66,1	17,5

* espessura de domínios cristalinos medida por NMR

Fonte: Elaborado pelo autor.

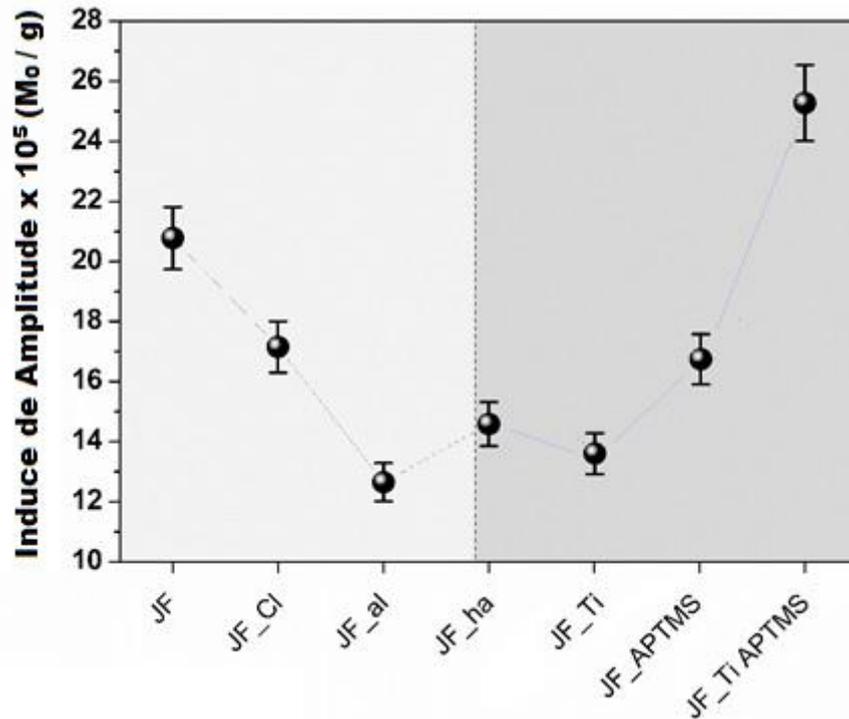
Em relação às amostras que contêm titânia, segundo a literatura (THEIVASANTHI; ALAGAR, 2013) uma reflexão em $2\theta = 25,4^\circ$ confirmaria a estrutura cristalina anatase do TiO_2 , assim como no ângulo $2\theta = 48^\circ$. As reflexões relativas aos cristais de celulose são muito largas e não se observou nenhum outro pico de difração que pudesse ser reconhecido como uma estrutura cristalina do TiO_2 .

5.1.5 Análise de NMR de baixo campo

A Figura 43 mostra a variação dos índices de amplitude (IA) durante as diversas etapas de tratamento da fibra. Observa-se a redução destes valores durante o processo de remoção da lignina e hemicelulose (parte cinza claro no gráfico) e uma tendência de elevação nas etapas de modificação superficial, com a adição de grupos contendo hidrogênio. A diminuição de IA para a amostra JF_al mostra que os grupos hidroxila podem ter sido modificados para alcóxido. O aumento verificado para a amostra JF_ha é mais um indicativo da presença de grupos sulfatos aderidos à superfície da fibra, podendo influenciar no aumento de absorção de umidade da fibra após essa etapa.

A modificação de fibras com Tip exhibe diminuição de IA, que está de acordo com a introdução de titânia ligada às hidroxilas superficiais da celulose. Para a amostra silanizada, o aumento deste parâmetro é mais um indício da reação entre o APTMS e a celulose. Devido à menor quantidade do silano na fibra, comparado à titânia, o aumento do IA pode ter uma contribuição dos hidrogênios da amina e também pode indicar que há grupos OH da superfície da celulose sem reagir. Novamente, há uma mudança do comportamento nas fibras onde TiP e APTMS foram adicionados, porém o resultado está de acordo com o discutido na técnica de XRD. Esse abrupto aumento indica uma alta população de grupos contendo hidrogênio, como os OH. Esse resultado é mais um indício de que o acoplamento de silano pode ter ocorrido nos domínios policristalinos devido à baixa disponibilidade dos grupos OH na superfície da celulose, de modo a não formar polissiloxano, justificando o abrupto aumento de IA.

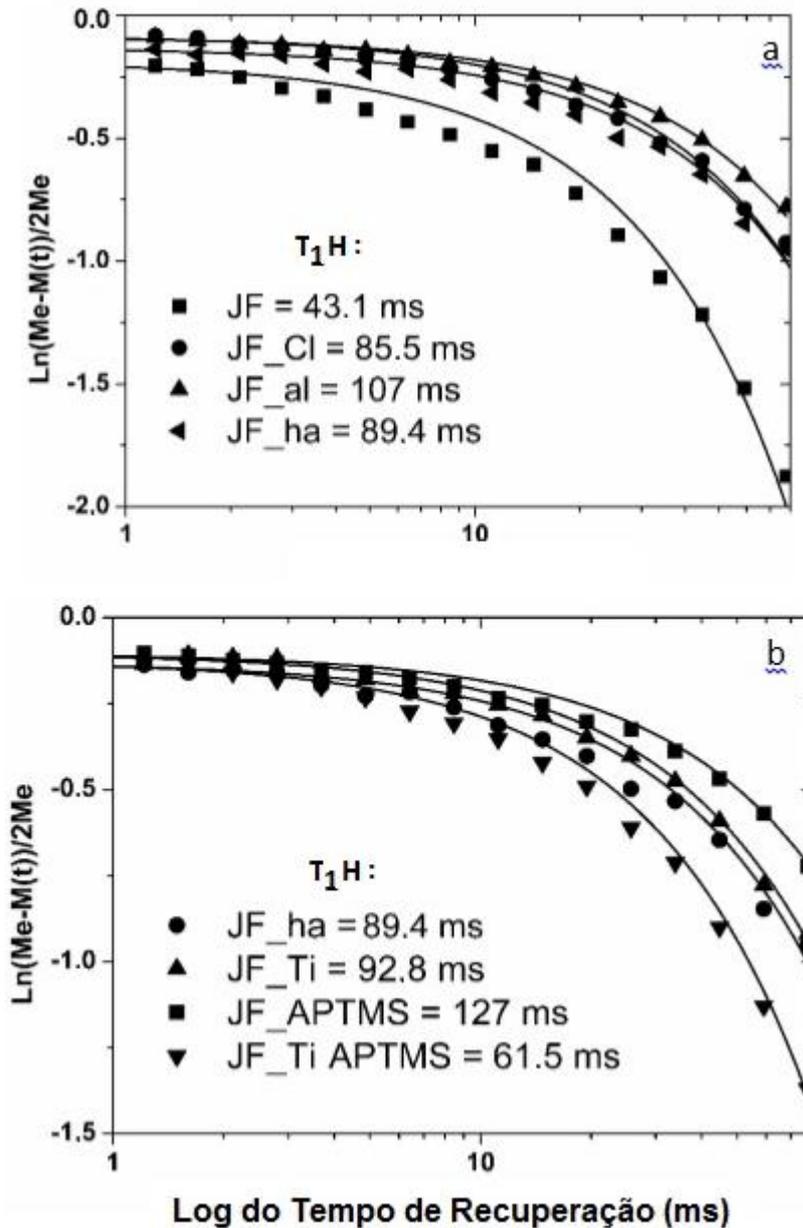
Figura 43: Índices de amplitude (IA) calculados a partir do sinal inicial de decaimento (M_0) obtido pela sequência de Eco Sólido e divididos pela massa de cada amostra.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 44a apresenta o gráfico que permitiu o cálculo do menor valor tempo de relaxação T_{1H} . Observa-se um aumento de T_{1H} em função da remoção de fase amorfa, comprovando a diminuição contínua dos domínios não celulósicos que promovem maior mobilidade à fibra de juta. O aumento no valor tempo de relaxação é em função dos processos de extração, o que resulta em cadeias celulósicas mais rígidas. Portanto, o aumento do valor de T_{1H} é consistente com a extração de lignina e hemicelulose nas amostras JF_Cl e JF_al. A queda acentuada verificada para a amostra JF_ha deve-se ao maior espaçamento das cadeias, obtida através da inserção dos grupos sulfatos após a hidrólise ácida. Este decréscimo indica que a solução 10% de H_2SO_4 nas condições reacionais descritas anteriormente, além de aumentar a mobilidade das cadeias de celulose, não atacam a fase amorfa isolando as rígidas estruturas cristalinas designada *whiskers*, isto é, não se isolou nanocristais de celulose, como era a intenção.

Figura 44: Curvas de relaxação longitudinal obtidas por Inversão - Recuperação. As linhas sólidas representam o ajuste para cada amostra de acordo com a Equação 3.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 44b mostra a variação do tempo de relaxação T_1H em função da modificação química realizada nas fibras hidrolisadas (JF-ha). O forte aumento do valor de T_1H para a amostra JF_APTMS pode indicar, assim como descrito em XRD e no gráfico de IA, a formação de um filme de polissiloxano e interações intermoleculares de ligação de hidrogênio entre os grupos hidroxila de celulose e o grupo amina do APTMS. Ao contrário, para a amostra obtida após a dupla modificação com Tip e silano, uma queda acentuada no tempo de relaxação é devida à presença dos grupos silanóis modificadores na estrutura da fibra, que além

de reduzir o índice de cristalinidade, atua como espaçadores e plastificantes, reduzindo grandemente a rigidez da celulose. Portanto, a fibra duplamente modificada (JF_Ti+APTMS) mostra menor tempo de relaxação com maior índice de amplitude. Essa discussão pode explicar a observação anterior de uma melhor dispersão desta fibra em água.

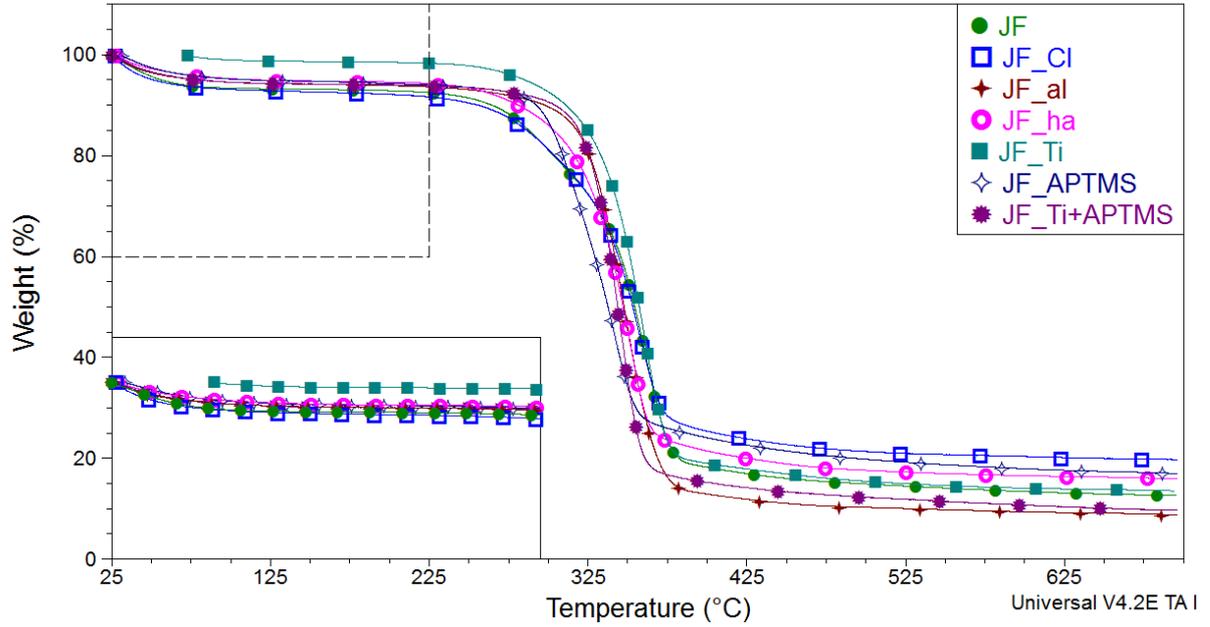
5.1.6 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

A degradação térmica de um material pode ser avaliada através da perda de massa em função da temperatura, devido à formação de produtos voláteis com a degradação. Esta avaliação é importante para avaliar suas resistências à degradação térmica, pois o processo de formação de compósitos utiliza temperaturas elevadas e a fibra de celulose poderia não resistir à temperatura de processamento do compósito.

A Figura 45 mostra os termogramas da fibra de juta, das fibras obtidas em todas as etapas de purificação química e as fibras modificadas. Todas as amostras exibiram pequena perda de massa entre 25 – 150 °C que corresponde à perda de umidade absorvida. É também possível observar que essa perda de massa é menor para as fibras modificadas, sendo a JF_Ti aquela com menor perda. Tal fato mostra o aumento da hidrofobicidade, corroborando com os resultados de IA. Porém, a fibra JF_Ti+APTMS mostra uma perda de massa nesta faixa de temperatura próxima a das fibra JF e JF_Cl. A Figura 46 mostra as curvas de DTG com os máximos de degradação de cada fibra. Os valores obtidos a partir das Figuras 45 e 46 estão organizados na Tabela 9. As fibras JF e JF_Cl apresentaram três eventos na curva de degradação. O primeiro, comum a todas as amostras, é atribuído à perda de água absorvida. O segundo, numa faixa de temperatura de 200 a 300 °C, é atribuído à pirólise de hemicelulose. E, finalmente, o terceiro evento, também comum a todas as amostras, entre 280 e 400 °C, é atribuído a degradação de componentes de maior massa molar como a celulose. Em geral, as fibras quimicamente modificadas apresentaram maior resistência à degradação térmica. Especialmente a fibra duplamente modificada, JF_Ti + APTMS, com degradação inicial (temperatura de 2% de perda de massa, $T_{0,02}$) alcançando 280,4 °C. A amostra JF_APTMS também apresentou três eventos em seu termograma, sendo o

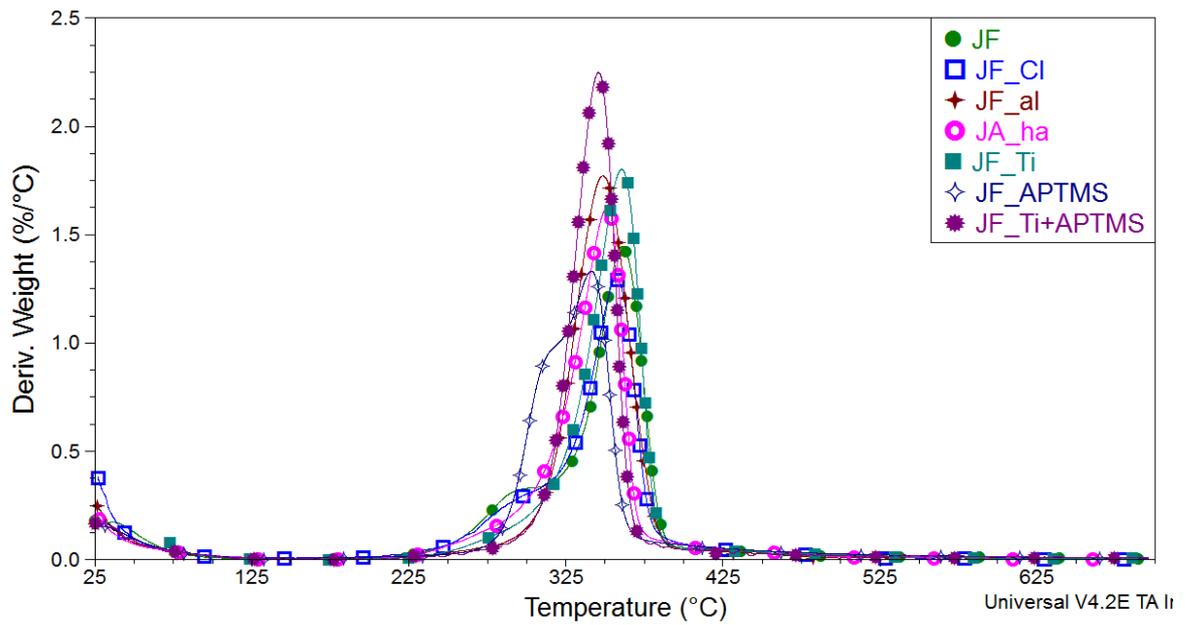
evento na faixa de temperatura de 230 a 325 °C atribuído à degradação de material não celulósico.

Figura 45: Curvas de TGA das amostras JF, JF_Cl, JF_al, JF_ha, JF_APTMS, JF_Ti e JF_Ti+APTMS.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 46: Curvas de DTG das amostras JF, JF_Cl, JF_al, JF_ha, JF_APTMS, JF_Ti e JF_Ti+APTMS.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 9: Propriedades térmicas das fibras de juta original, purificadas e modificadas

Amostras	Perda inicial de massa (%)	T _{0,02} (°C)	T _{max} (°C)
JF	6,78	253,7	292,8 / 361,1
JF_Cl	7,17	246,7	300,9 / 357,3
JF_al	5,80	270,9	348,6
JF_ha	6,06	258,8	351,2
JF_Ti	1,23	269,6	360,5
JF_APTMS	5,07	270,9	315,0 / 341,2
JF_Ti+APTMS	5,74	282,8	346,0

Fonte: Elaborado pelo autor.

A perda inicial de massa corresponde à quantidade de água absorvida na fibra. O discreto aumento no valor para a fibra JF_Cl é justificado por não remover completamente a lignina. Porém, as fibras JF_ha exibem uma menor perda devido à remoção da lignina e hemicelulose e a perda de massa volta a subir devido aos grupos sulfatos da fibra JF_ha. As fibras modificadas com Tip e APTMS exibiram menor perda de água, como observado no termograma, sendo a JF_Ti com caráter bem mais hidrofóbico. O aumento do valor para a fibra duplamente modificada reforça a teoria de não formação de dupla camada sobre a fibra e a formação de silanol aumentando o número de hidroxilas na superfície da fibra modificada.

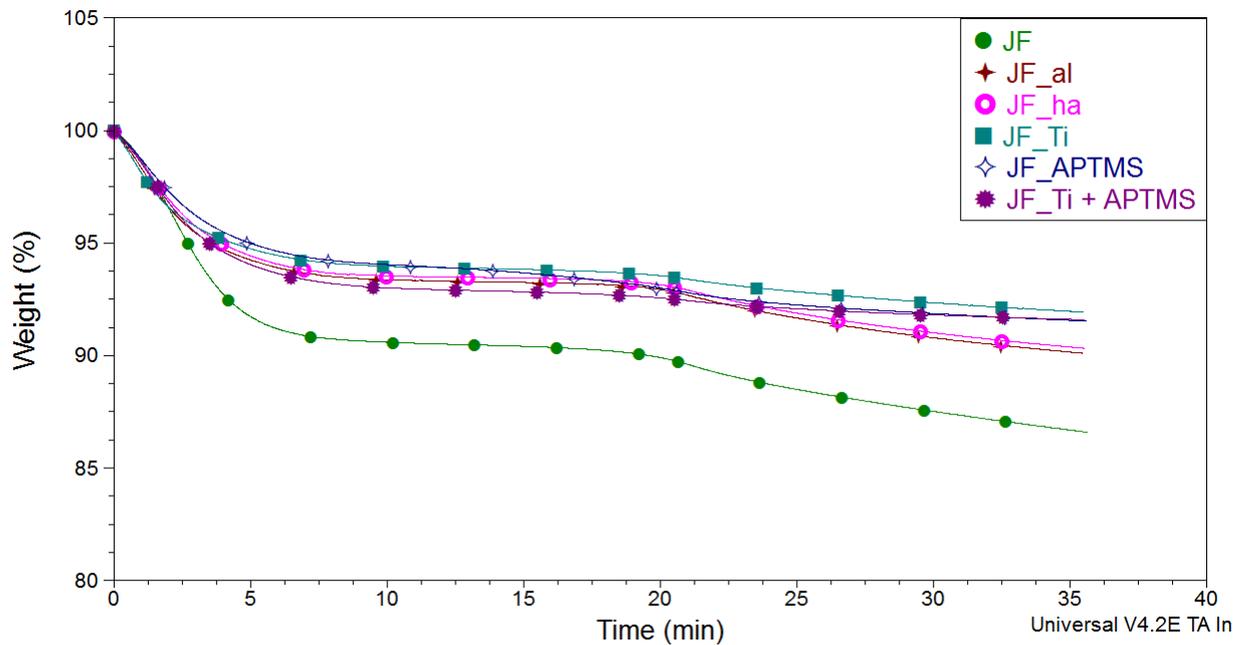
5.1.6.1 Isotermas das fibras tratadas em atmosfera de N₂

O comportamento isotérmico das fibras que foram utilizadas no processo de extrusão pode ser visto na Tabela 10 e na Figura 47. As fibras foram colocadas em isoterma a temperatura de 230 °C, para obter informações sobre eventual decomposição térmica, buscando uma estimativa da degradação durante o tempo de processamento, visto que a matriz polimérica possui alta temperatura de fusão. As amostras ficaram sob isoterma durante 35 minutos em atmosfera de N₂. Em todas as isotermas, durante a rampa de aquecimento (100 °C/min), todas as fibras apresentaram uma perda de massa e isso foi atribuído ao teor de umidade presente.

Alguns eventos podem ser observados a partir deste experimento: em todos os casos, é observada uma perda de massa que é atribuída à umidade absorvida. Um

segundo evento é observado próximo a 20 minutos, principalmente nas fibras não modificadas, sendo mais expressivo para a fibra de juta original. Este evento pode estar ligado ao início da degradação térmica das fibras, pois é observada uma maior taxa de degradação após esse evento. De forma geral a modificação superficial minimiza este acontecimento, sendo mais expressivo para as fibras JF_Ti+APTMS e JF_Ti.

Figura 47: Curvas de isoterma das amostras JF, JF_al, JF_ha, JF_APTMS, JF_Ti e JF_Ti+APTMS.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 10 apresenta os resultados extraídos das isotermas, como a perda de massa percentual e a taxa média de degradação. Os resultados mostram uma menor perda de massa para as fibras modificadas e, conseqüentemente, menor taxa média de degradação.

Tabela 10: Decomposição das fibras de juta, purificadas e modificadas, sob nitrogênio.

Amostras	Perda de massa (%)	Taxa de degradação (%/min)
JF	13,41	0,38
JF_al	9,88	0,28
JF_ha	9,67	0,28
JF_Ti	8,08	0,23
JF_APTMS	8,47	0,24
JF_Ti+APTMS	8,41	0,24

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

As fibras tratadas foram então processadas em mini extrusora com a poliamida-6 comercial. Os materiais obtidos estão descritos de acordo com os códigos e apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Códigos dos compósitos e sua composição.

Codigo das Amostras	Descrição
PA6	Poliamida 6
C.ha	compósito com a Fibra JF_ha
C.Ti	compósito com a Fibra JF_Ti
C.APTMS	compósito com a Fibra JF_APTMS
C.Ti+APTMS	compósito com a Fibra JF_Ti+APTMS

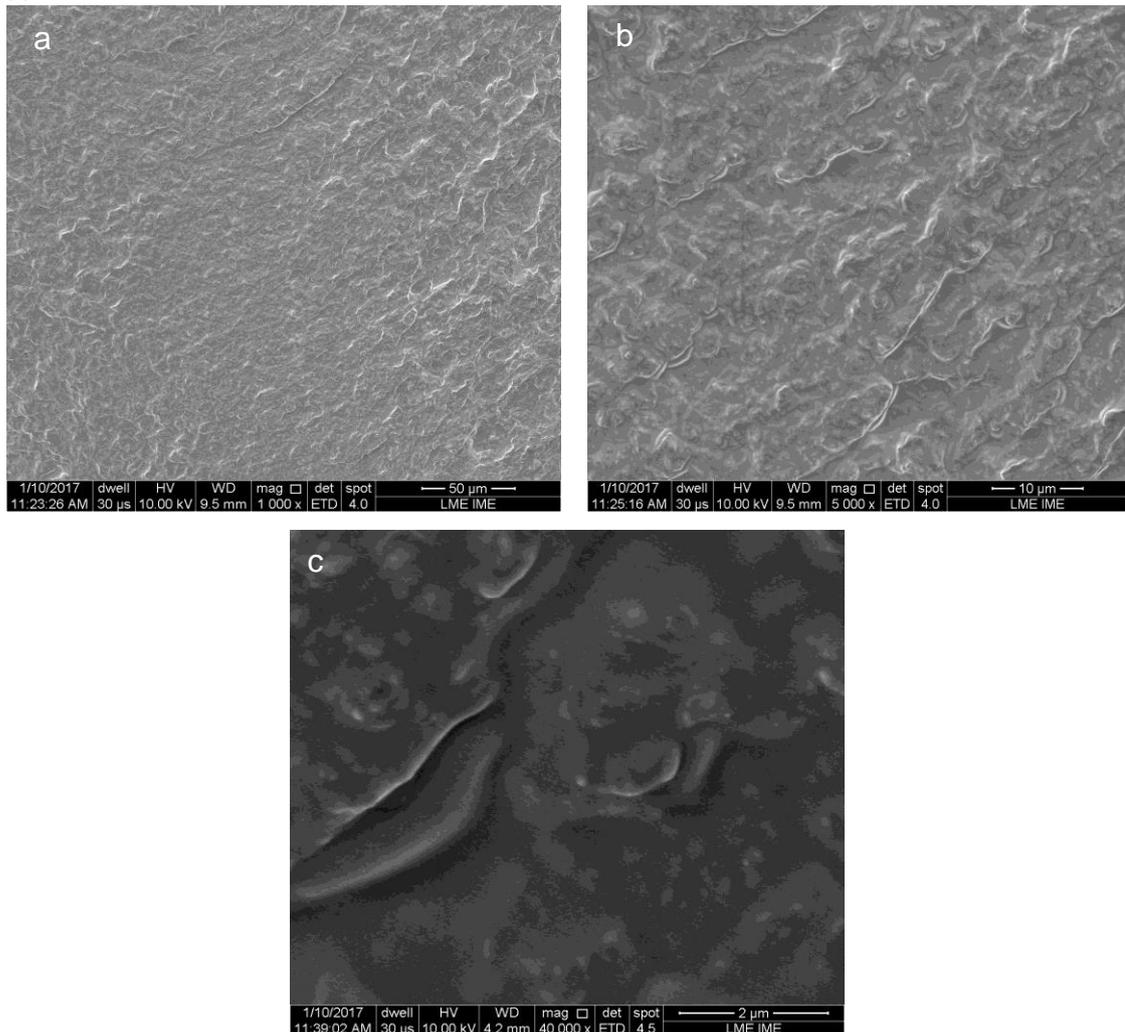
teor de fibras de 5% em massa em todos os compósitos

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Após o processamento, foram obtidos corpos de prova dos compósitos, que foram criofraturados e suas superfícies foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura. A análise de SEM foi realizada com a finalidade de observar as superfícies da matriz pura de PA6 e dos materiais compósitos obtidos, permitindo uma avaliação do tamanho das estruturas celulósicas dispersas na matriz polimérica, bem como sua dispersão e adesão interfacial fibra/polímero. A Figura 48 exibe a superfície criofraturada da PA6.

Figura 48: Micrografias de SEM da matriz PA6 pura em ampliações de (a) 1000x, (b) 5000x e (c) 40000x.



Fonte: Elaborado pelo autor.

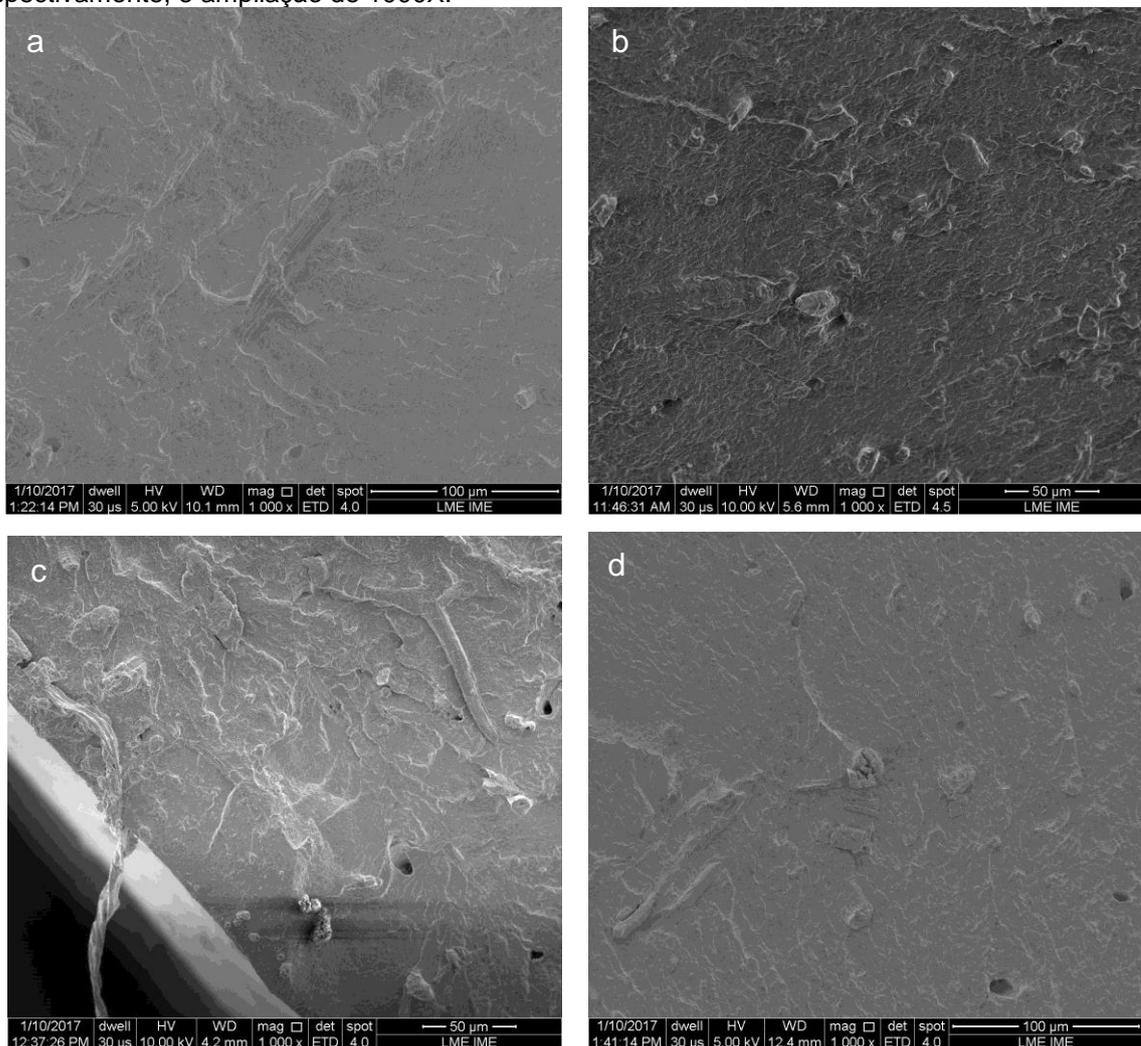
A superfície da PA6 obtida no processamento a 100 rpm, mostra uma área regular, homogênea e com alguma deformação plástica que pode ter ocorrido durante a criofratura (conduzida em nitrogênio líquido). Pontos mais densificados também são observados, porém há áreas mais suavizadas, como nota-se na micrografia da Figura 48c.

As micrografias, com ampliação de 1000x, apresentadas na Figura 49, mostram de forma geral a distribuição, agregados e vazios (*pullout*) nas superfícies crioaturadas dos compósitos. É possível observar uma redução dos agregados com o aumento da velocidade de rotação da rosca. A morfologia da superfície da amostra C.APTMS, nas micrografias mostradas, por sua vez, teve pouca alteração com o aumento do cisalhamento imposto pelo aumento da velocidade. Esta observação indica que o

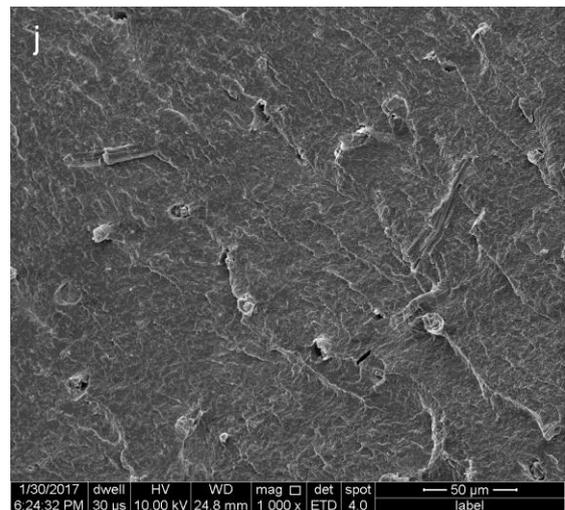
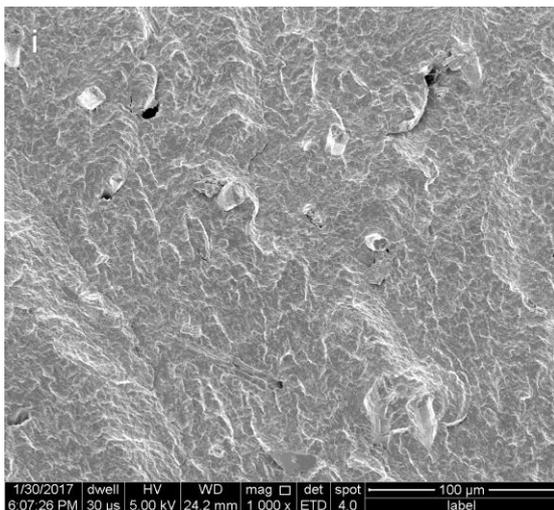
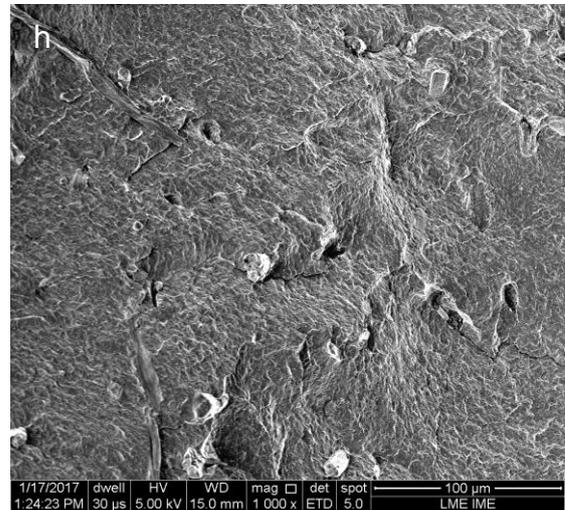
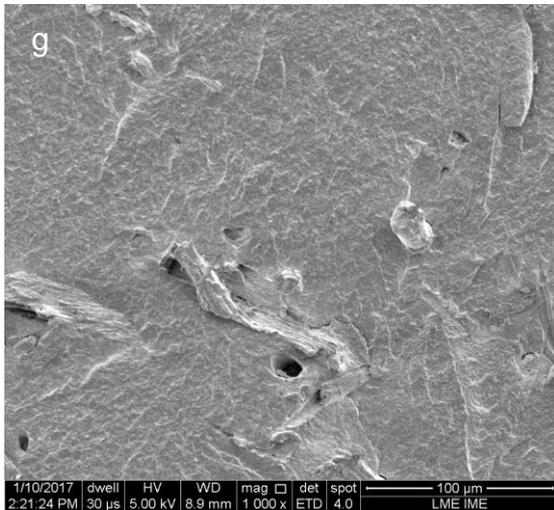
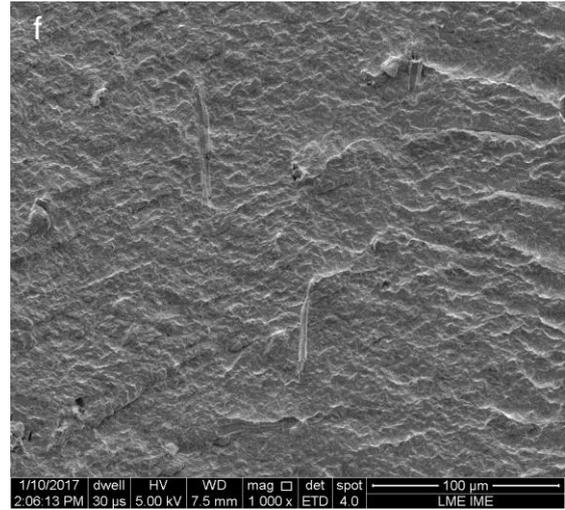
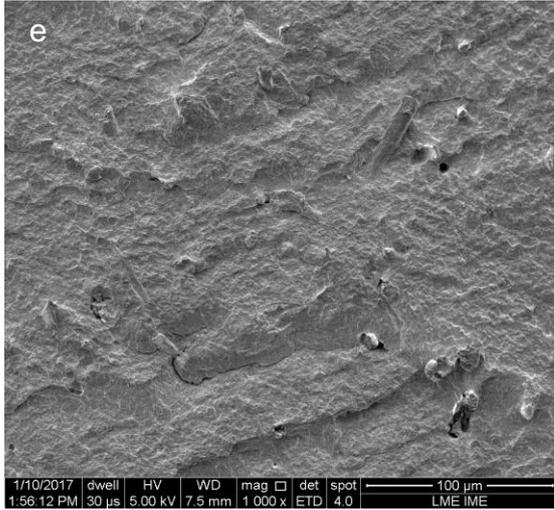
polissiloxano formado na superfície da fibra JF_APTMS, interfere na dispersão da mesma na matriz polimérica durante o processamento.

Por meio das micrografias apresentadas na Figura 49 é possível obter informações sobre a interface da PA6/fibra e indícios de fibrilação com produção de nanofibras durante o processamento.

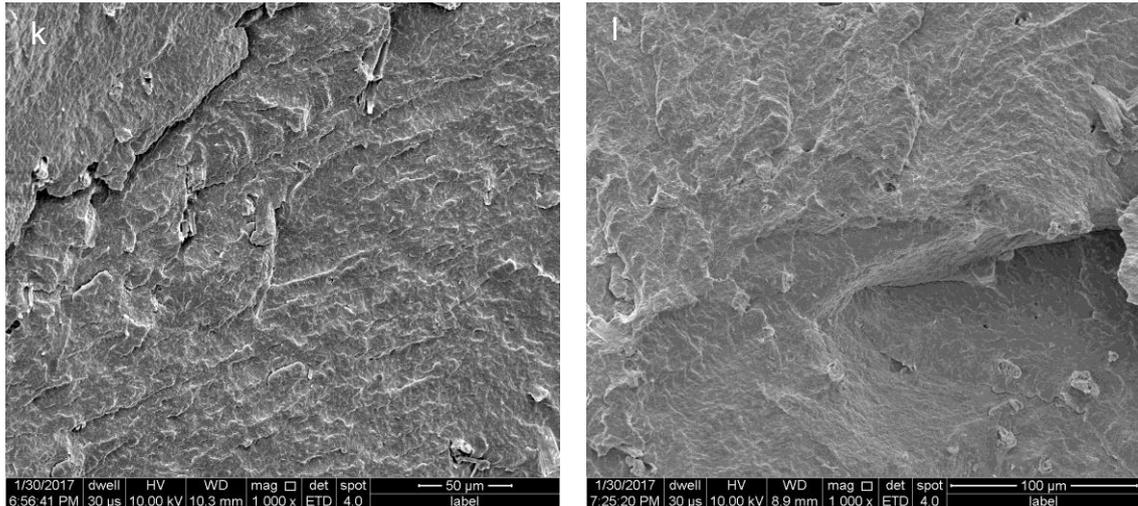
Figura 49: Micrografias de SEM dos compostos de PA6 com as fibras (teor de 5% m/m): C.ha (a; b; c), C.Ti (d; e; f), C.APTMS (g; h; i) e C.Ti+APTMS (j; k; l) nas velocidades 80, 100 e 120 rpm, respectivamente, e ampliação de 1000X.



Continua



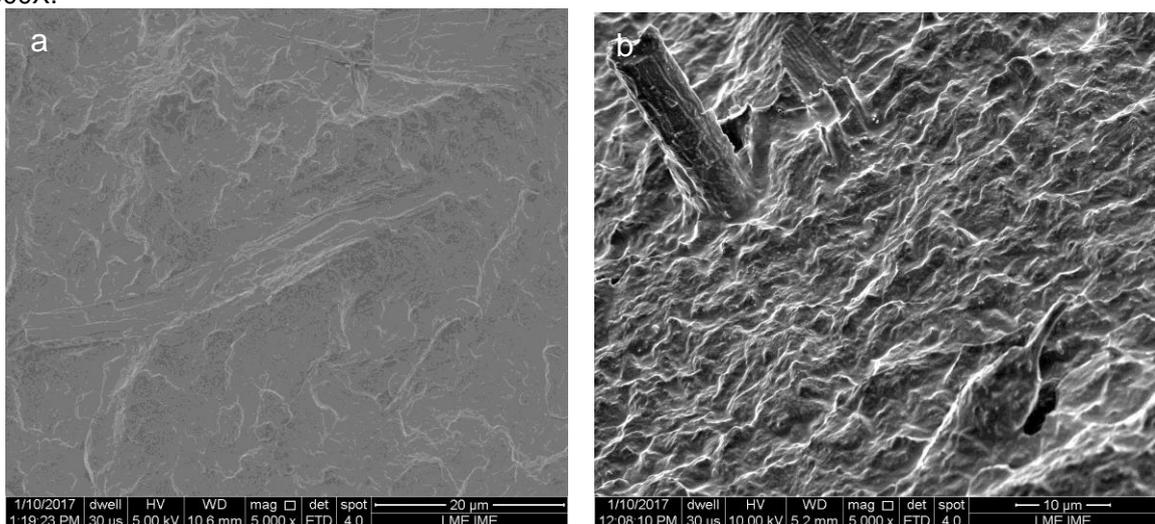
Continua



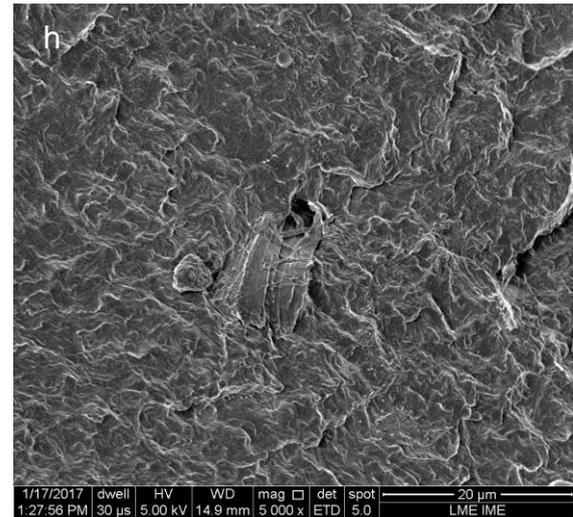
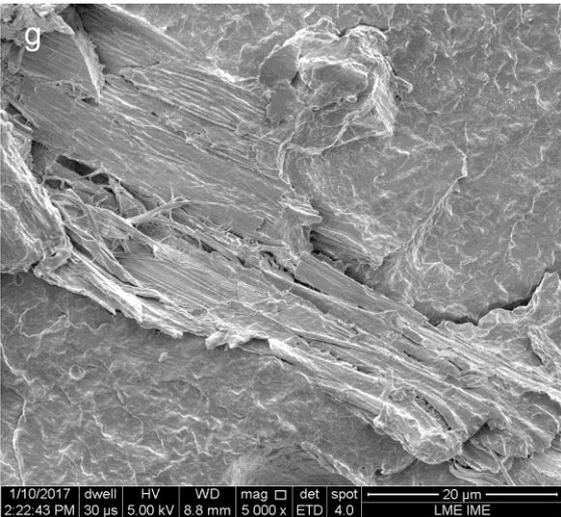
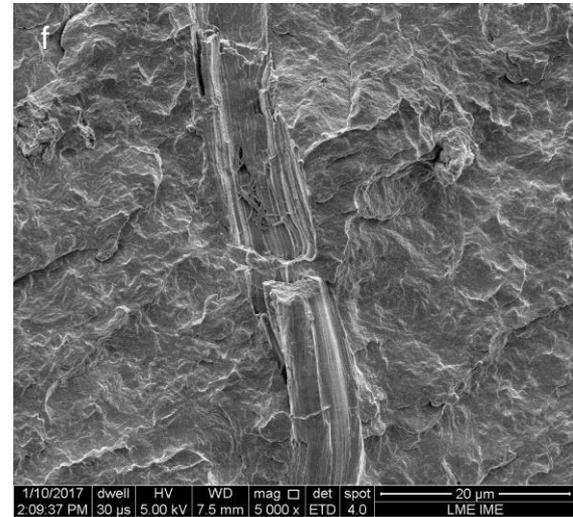
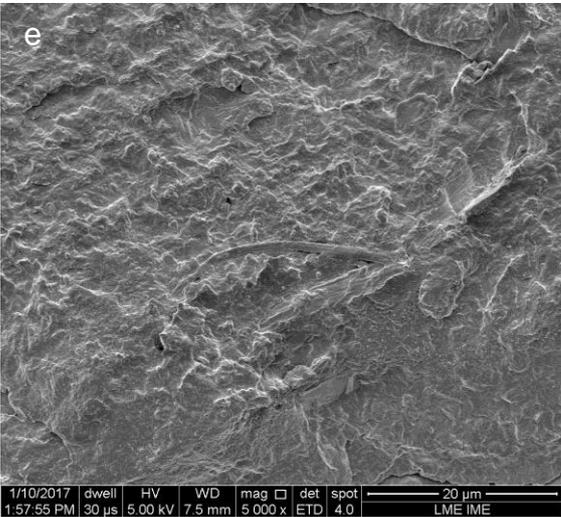
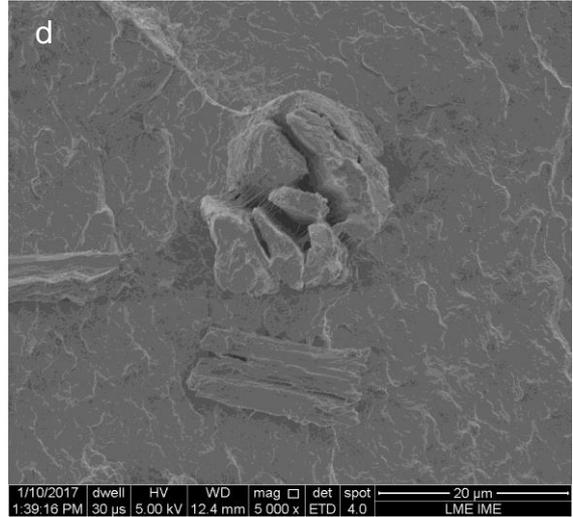
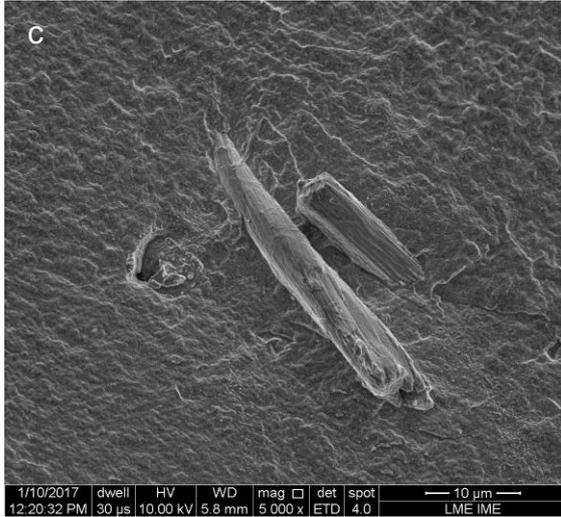
Fonte: Elaborado pelo autor.

A micrografia da Figura 49b onde o nanocompósito C.ha foi produzido a uma velocidade de rosca de 100 rpm, mostra uma boa adesão entre a fibra e a matriz, possivelmente devido as interações entre os grupos amidas da PA6 e os grupos hidroxilas da fibra. Atraves das micrografias do nanocompósito C.Ti é possível observar a ausencia de vazios entre a fibra e a matriz, exibindo também uma boa adesão. A Figura 49d mostra uma fibra maior que sofre o processo de fibrilação durante o processamento.

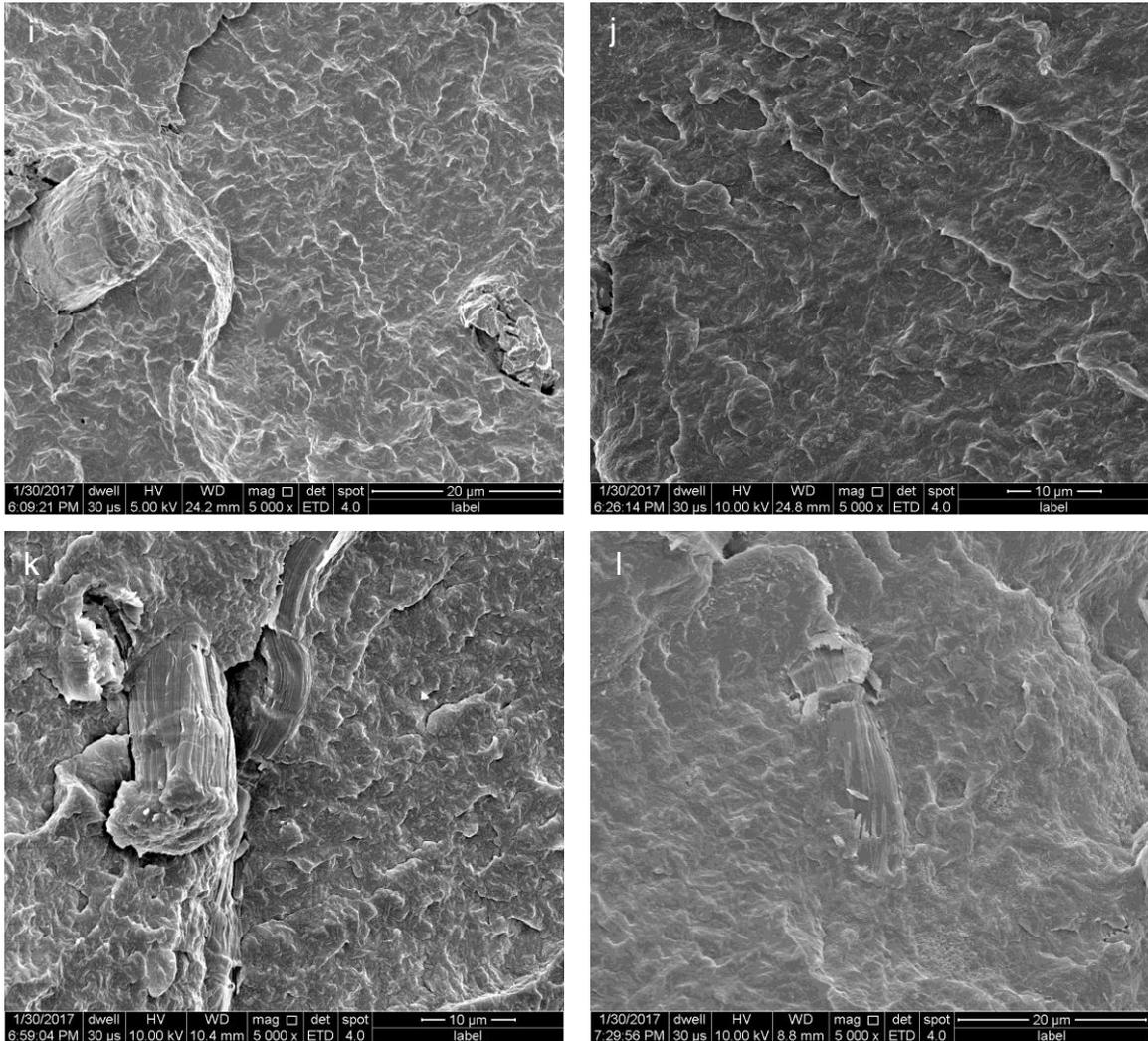
Figura 50: Micrografias de SEM C.ha (a; b; c), C.Ti (d; e; f), C.APTMS (g; h; i) e C.Ti+APTMS (j; k; l) nas velocidades 80, 100 e 120 rpm disposta de cima para baixo respectivamente e ampliação de 5000X.



Continua



Continua

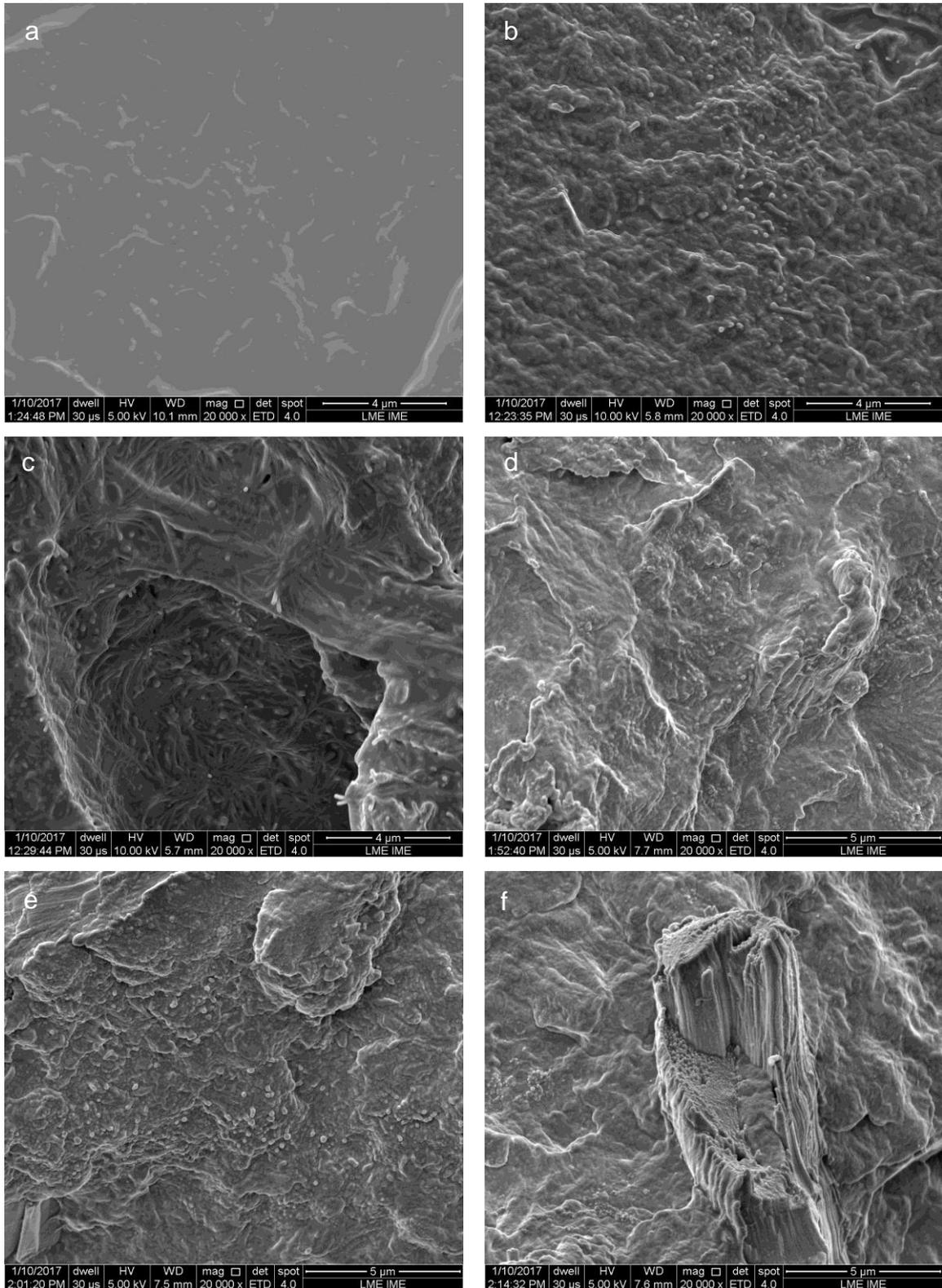


Fonte: Elaborado pelo autor.

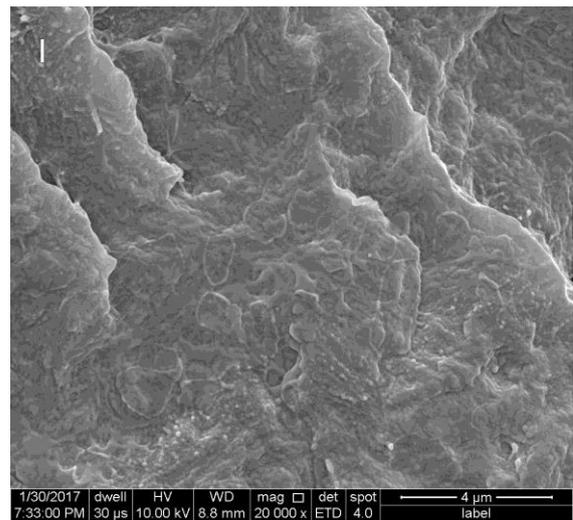
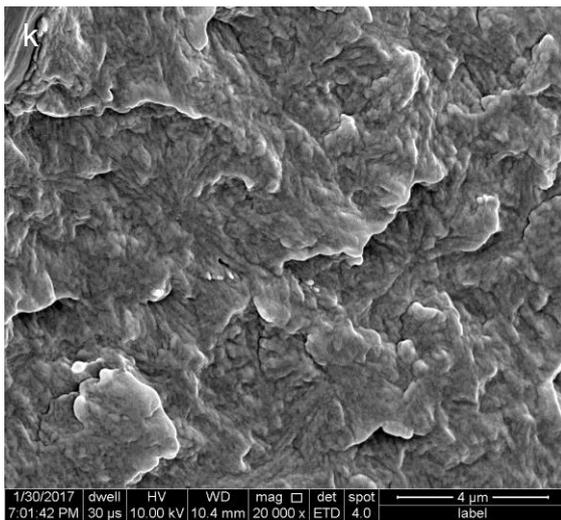
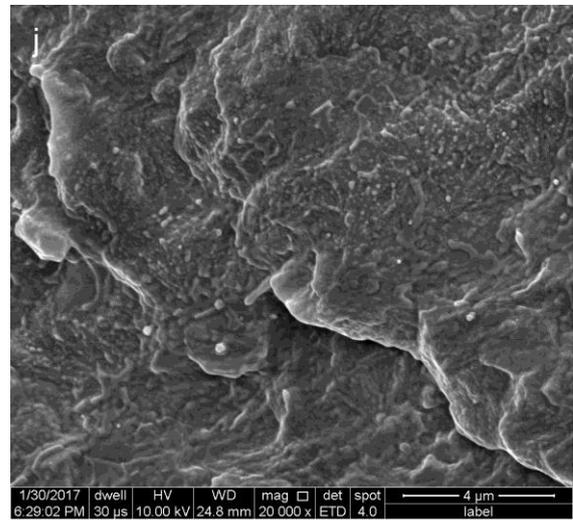
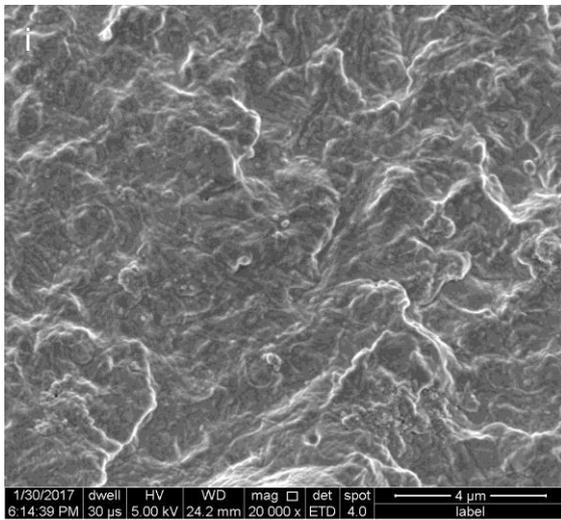
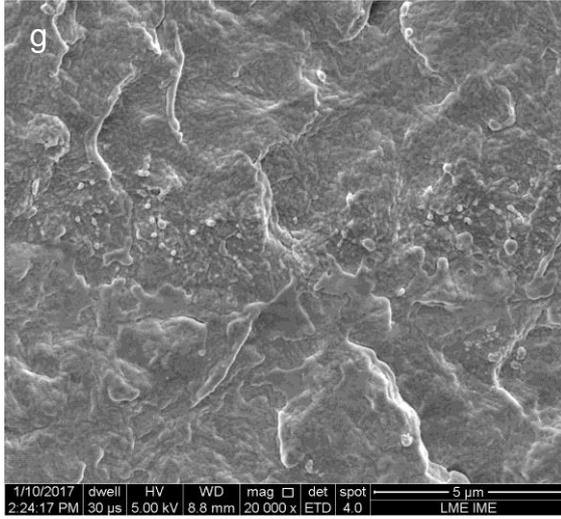
De modo geral, nas micrografias com ampliação de 20.000x, as superfícies criofraturadas dos compósitos mostram-se bem rugosas, irregulares e apresentando pontos distribuídos por toda superfície observada, que são as pontas das fibras na superfície, indicando que ocorreu fibrilação das fibras nas três velocidades de processamento, com formação de fibras de diâmetro nanométrico. A fibrilação é bem observada nas Figuras 51c e 51h onde são mostradas estruturas microfibriladas (diâmetro nanométrico, mas longo comprimento) dispersas na matriz polimérica às margens de aglomerado, indicando a fibrilação por cisalhamento imposto durante o processamento. Na Figura 51f, que se refere ao compósito C.Ti120, não é possível observar a presença das partículas de titânia aderidas à fibra. É provável que, como somente a superfície das fibras de diâmetro micrométrico foi titanada, tal material particulado tenha ficado associado a poucas nanofibras após a fibrilação e não

tenha sido possível observar na criofratura. De fato, deve-se considerando que apos fibrilação somente poucas fibras possuem titania em sua superfície.

Figura 51: Micrografias de SEM C.ha (a; b; c), C.Ti (d; e; f), C.APTMS (g; h; i) e C.Ti+APTMS (j; k; l) nas velocidades 80, 100 e 120 rpm disposta de cima para baixo respectivamente e ampliação de 20000X.



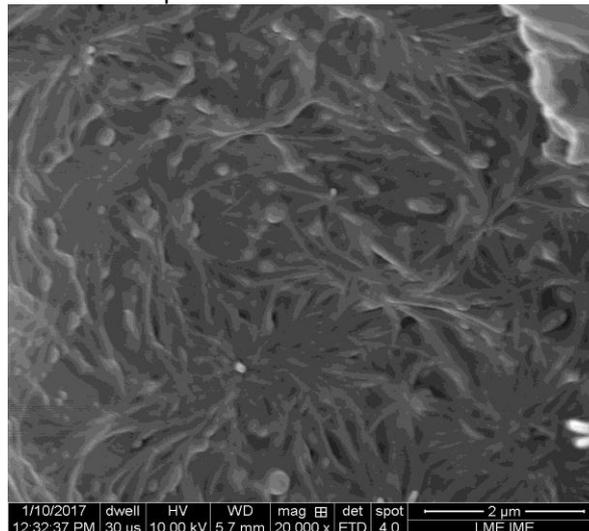
Continúa



Fonte: Elaborado pelo autor.

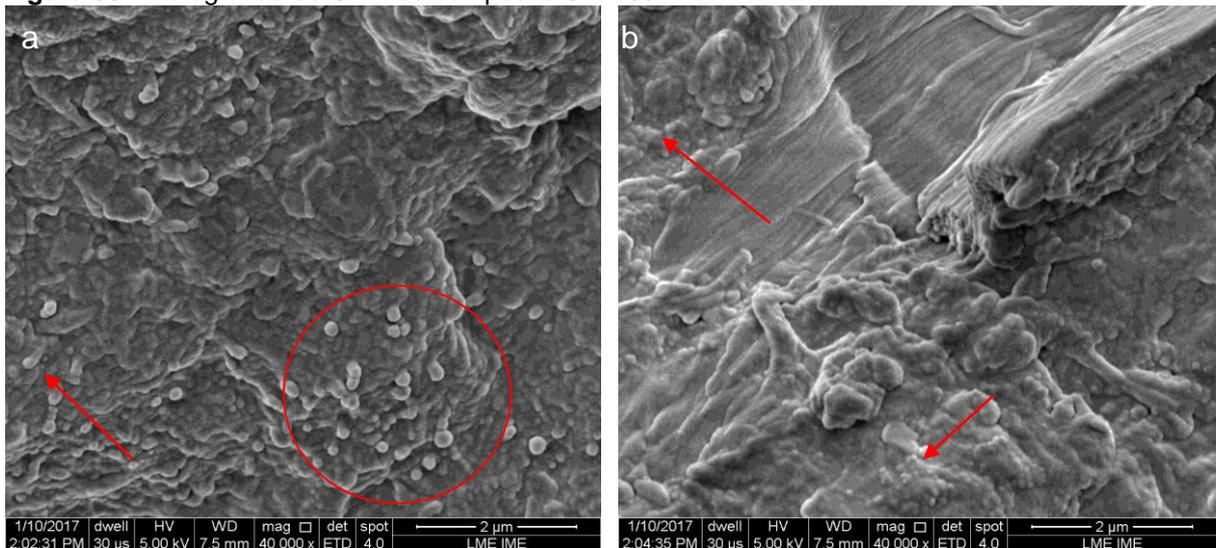
Para melhor observar a fibrilação, ampliações a 40000X são mostradas nas Figuras a seguir. A Figura 52 mostra fibrilas de tamanho nanométrico, dispersas na superfície da área observada para o compósito C.ha120. A dispersão aleatória observada indica a distribuição das fibrilas ao longo da matriz polimérica. Uma curiosa estrutura da matriz foi observada, com a formação de uma morfologia em forma de estrela com braços partindo de um núcleo onde há uma nanofibra.

Figura 52: Micrografia de SEM do compósito C.ha120.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 53: Micrografiaa de SEM do compósito C.Ti100.



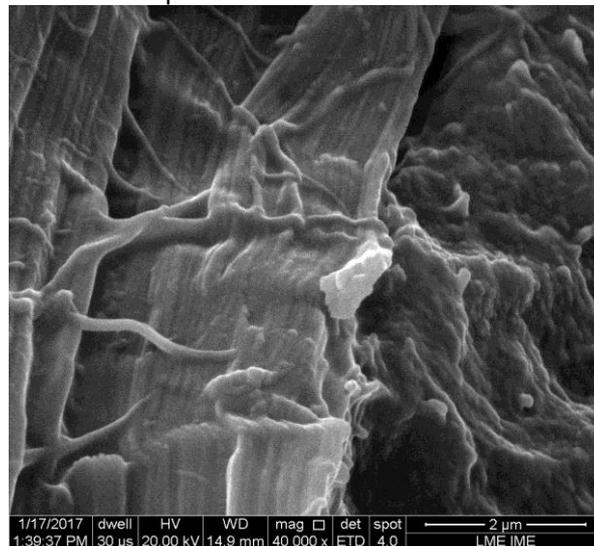
Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 53 mostra superfícies do mesmo compósito com diferenças entre si. A Figura 53a exibe formas arredondadas, com pouco comprimento, saindo de dentro

da matriz polimérica, indicando a ponta das fibrilas em diâmetro nanométrico. A Figura 53b mostra uma fibra grande, margeada por particulados esféricos aglomerados, como indicado pelas setas. Esses particulados podem ser de partículas de titânia que se desprenderam da fibra e se distribuíram pela PA6.

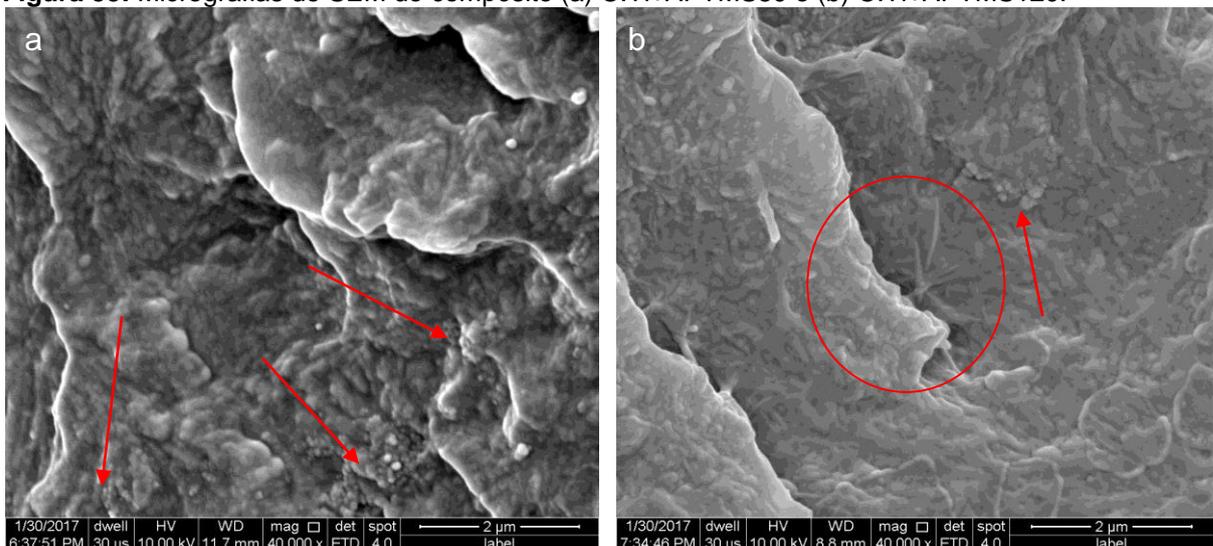
A Figura 54 apresenta uma imagem do compósito C.APTMS100 com uma fibra grande que mostra fibrilas desorganizadas em sua superfície, indicando o processo de fibrilação incompleto.

Figura 54: Micrografia de SEM do compósito C.APTMS100.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 55: Micrografias de SEM do compósito (a) C.Ti+APTMS80 e (b) C.Ti+APTMS120.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As micrografias apresentadas na Figura 55 representam (a) C.Ti+APTMS80 e (b) C.Ti+APTMS 120. Na Figura 55a é possível observar aglomerados esféricos, mostrado pelas setas, assim como no compósito C.Ti. Na área observada na Figura 54b são observadas fibrilas e aglomerados, indicando uma possível liberação das partículas de titânia e a fibrilação de fibras grandes. Novamente a estrutura em forma de estrela aparece.

5.2.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

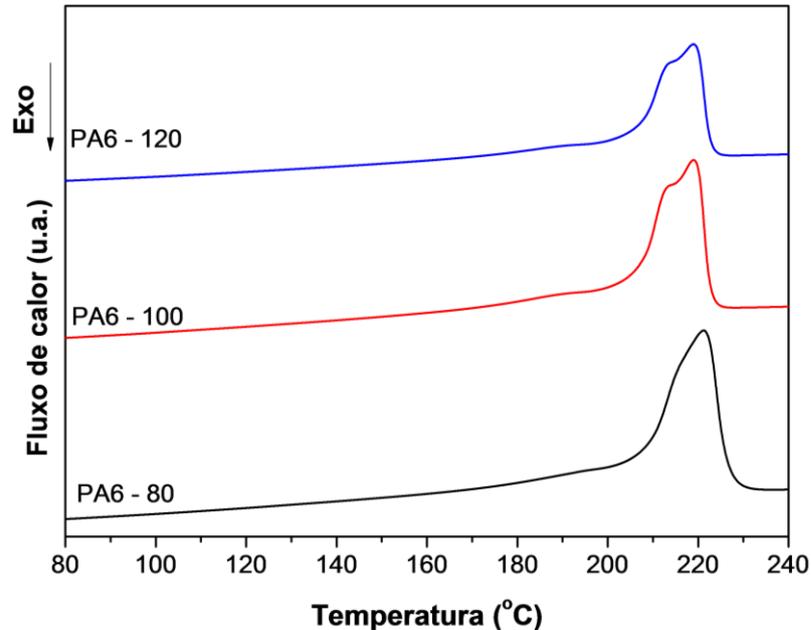
A PA6 possui dois picos de fusão e dois de cristalização em algumas amostras. Estes dois picos são comumente encontrados em PA6 e são atribuídos a duas formas cristalinas distintas, denominadas na literatura como α e γ . O pico com maior T_m (em torno de 220 °C) corresponde à estrutura cristalina α e o com menor T_m (cerca de 190 °C) corresponde à estrutura cristalina γ (SHI, et al. 2002).

Nos termogramas da Figura 56 são apresentadas as curvas do segundo aquecimento da PA6, comparando as velocidades de processamento. É possível observar uma tendência de redução do pico referente ao cristal α e um favorecimento da formação do cristal γ nas velocidades de 100 e 120 rpm devido a uma possível degradação das cadeias poliméricas da PA6 com o aumento da velocidade das roscas e conseqüentemente do cisalhamento imposto ao sistema. Entretanto, comparando o grau de cristalinidade não são observadas diferenças significativas, porém uma redução ocorre para a velocidade de 120 rpm.

A Figura 56 mostra os termogramas dos compósitos comparando as velocidades de processamento com o grau de cristalinidade. Para o compósito C.ha, Figura 56a, o grau de cristalinidade aumenta de acordo com o aumento da velocidade de 80 para 100 rpm, que pode ser reflexo da maior fibrilação e, conseqüentemente, maior dispersão de nanofibras na matriz polimérica, que corrobora os resultados de micrografias de SEM. Em seguida, é observada uma redução do grau de cristalinidade para o compósito obtido a 120 rpm. A degradação do sistema (fibra e polímero) pode ser atribuída ao cisalhamento imposto nesta velocidade visto que

este comportamento de redução de cristalinidade também foi observado nesta velocidade para a matriz pura.

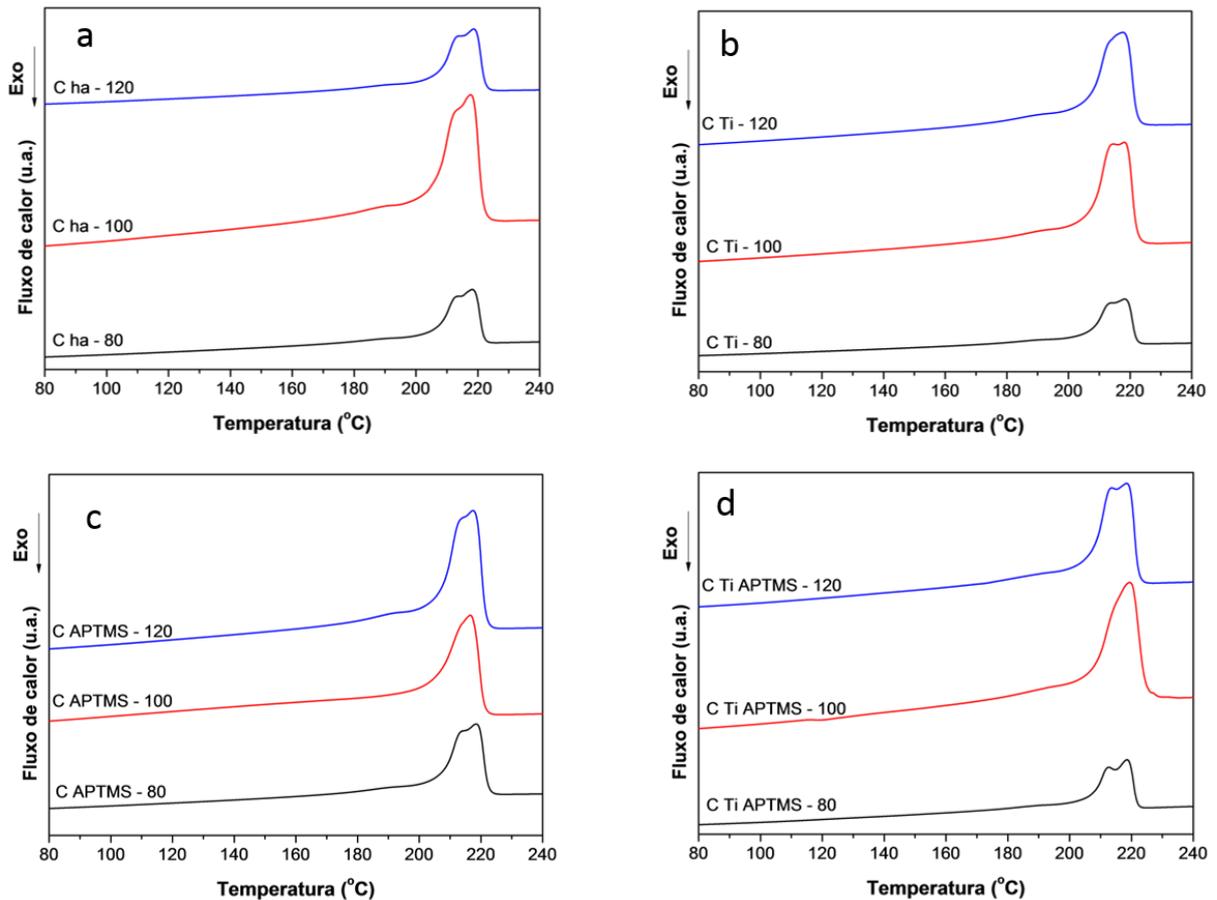
Figura 56: Termogramas de DSC do segundo aquecimento da PA, em velocidades de rosca diferentes 80, 100 e 120 rpm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Um outro comportamento foi observado e é comum nos termogramas para todos os compósitos com as fibras modificadas superficialmente, C.Ti (Figura 57b), C.APTMS (Figura 57c) e C.Ti+APTMS (Figura 57d), onde houve, em geral, um contínuo aumento do grau de cristalinidade com o aumento da velocidade de rotação da rosca. Esse comportamento pode ser atribuído à proteção gerada pela modificação na superfície das fibras, que só sofre fibrilação em alto cisalhamento melhorando a dispersão e distribuição desta fibra na matriz a 120 rpm. Uma vez dispersas, as fibras podem promover pontos de nucleação levando ao comportamento observado.

Figura 57: Termogramas de DSC do segundo aquecimento dos nanocompósitos, em velocidades de rosca diferentes 80, 100 e 120 rpm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores de T_c , T_{m2} , ΔH_c e X_c obtidos a partir dos termogramas são mostrados na Tabela 12. Variação pouco significativa é observada para a temperatura de cristalização (T_c), porém, mais uma vez a matriz de PA6 pura e o nanocompósito C.ha exibiram comportamento diferente do verificado para os nanocompósitos com a fibra modificada. As amostras PA6 e C.ha mostraram uma tendência de aumento da temperatura de cristalização de acordo com o aumento da velocidade de rotação, cristalizando mais rapidamente, indicando formação de cristais menores, devido a uma possível interferência da fibra na cristalização do polímero ou ainda à ocorrência de degradação parcial do material. Para as amostras com as fibras modificadas por titanização e silanização não foi observada nenhuma tendência, pois a variação da T_c , além de não ter sido expressiva, mostrando variação de menos que 1 °C, foi também aleatória. Esse comportamento pode indicar que a fibra modificada pode estar inibindo o processo de degradação, concomitantemente ao aumento da fibrilação.

Tabela 12: Resultados obtidos a partir dos termogramas de DSC.

Amostra	T _c (°C)	T _m (°C)	ΔH _c (J/g)	X _c (%)
PA6 80	186	221	42	18
PA6 100	188	219	44	19
PA6 120	188	219	35	15
C ha 80	187	218	24	11
C ha 100	187	218	46	20
C ha 120	189	219	27	12
C Ti 80	189	218	39	17
C Ti 100	187	218	74	32
C Ti 120	189	218	67	29
C ATPMS 80	189	218	32	14
C ATPMS 100	189	216	53	23
C ATPMS 120	188	217	57	25
C Ti+APTMS 80	189	219	17	7
C Ti+APTMS 100	188	218	25	11
C Ti+APTMS 120	189	218	30	13

Fonte: Elaborado pelo autor.

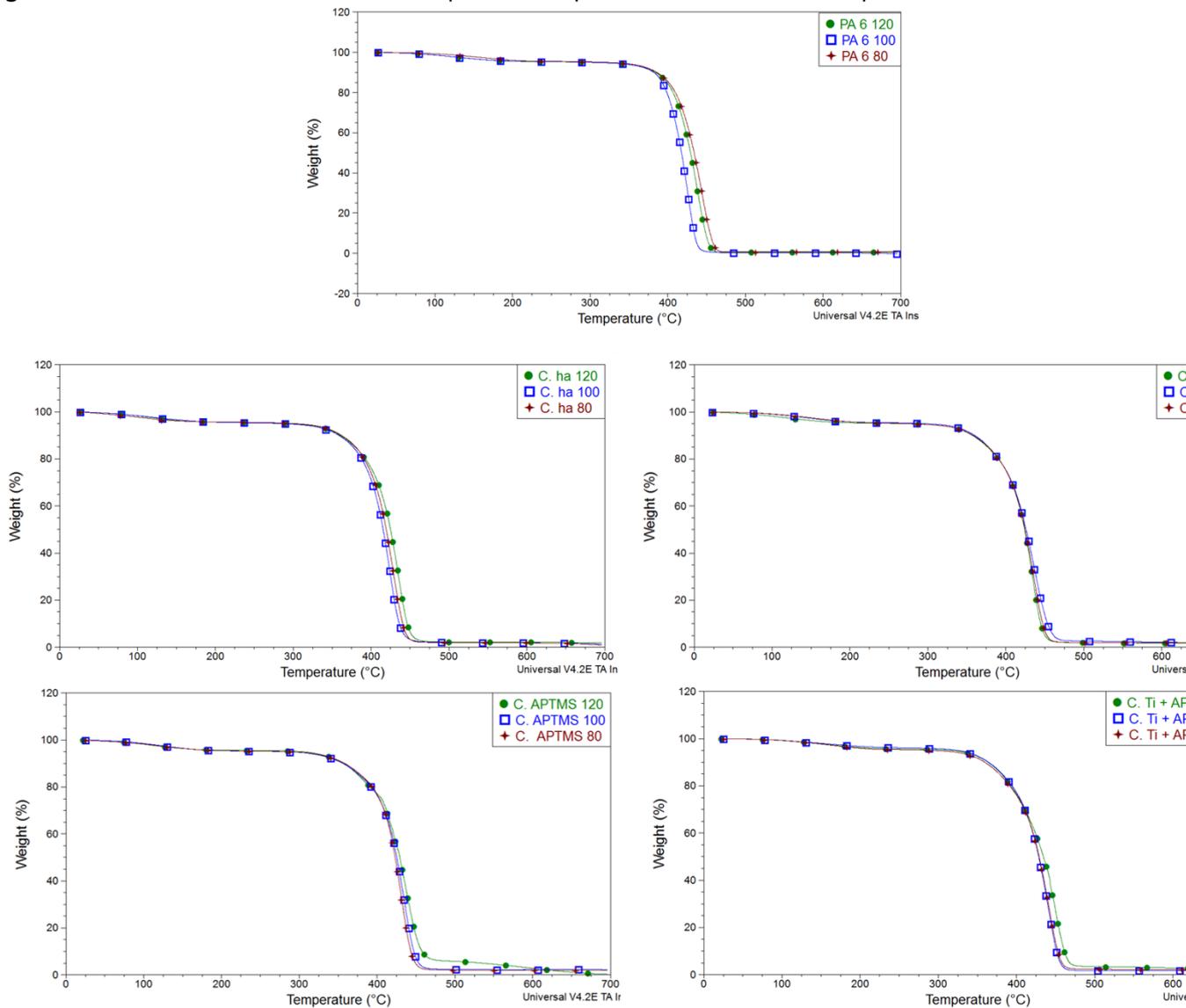
A partir dos valores exibidos na Tabela 12 é possível inferir que há uma tendência de redução do grau de cristalinidade com a presença das fibras. Esta redução é mais evidente para os compósitos C.ha e C.Ti+APTMS, e pode ser devida às interações entre a matriz polimérica e as fibras de celulose (que podem ser do tipo ligação de hidrogênio, formado entre as hidroxilas das fibras JF_ha com os grupos amina livres das fibras JF_Ti+APTMS e com os grupos amidas da PA6). Tais interações não ocorrem com a mesma efetividade para a fibra JF_Ti devido à redução dos grupos OH da superfície das fibras diminuindo sua interação com a PA6, assim como para a fibra JF_APTMS, pois como observado nos resultados anteriores a formação de polissiloxano e a possível interação entre o grupo amina do silano com a fibra de celulose aumenta a hidrofobicidade da fibra e, conseqüentemente, reduz a interação com a PA6.

5.2.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A obtenção de compósitos de PA-6 reforçados com fibras de celulose é muito interessante pela possibilidade de aumentar as propriedades do polímero com uma carga biodegradável. As Figuras 58 e 59 mostram as curvas comparativas de TG e DTG da PA-6 e dos nanocompósitos nas três velocidades de processamento e os resultados obtidos a partir das curvas foram organizados na Tabela 13.

É observado nos termogramas da Figura 58 que as curvas dos compósitos contendo fibra, no que tange a temperatura inicial de degradação a 2% de perda de massa ($T_{0,02}$), após a etapa de perda de umidade (25-150 °C), estão praticamente sobrepostas nesta região (temperaturas entre 300-360 °C), mostrando um início de degradação equivalente para as amostras de compósitos obtidas em diferentes velocidades de rotação da rosca. Contudo, observa-se que introdução das fibras provocou perda da estabilidade térmica em relação à matriz de PA6 pura ($T_{0,02}$ em torno de 360 para 330 °C com as fibras). Deve-se salientar que as fibras que sofreram duplo tratamento possuem $T_{0,02}$ maiores, de cerca de 340 °C. Não foi observada variação significativa deste parâmetro com a velocidade de rotação, mostrando que não há decomposição inicial da matriz ou do compósito na extrusora nas velocidades de 80-120 rpm. Também nota-se nestes termogramas que a curva de perda de massa dos compósitos com as fibras tratadas possuem T_{max} que estão deslocadas para temperaturas menores, com exceção do compósito C.Ti+APTMS e, especialmente na velocidade de 120 rpm, que atingiu quase 450 °C, superando a matriz pura.

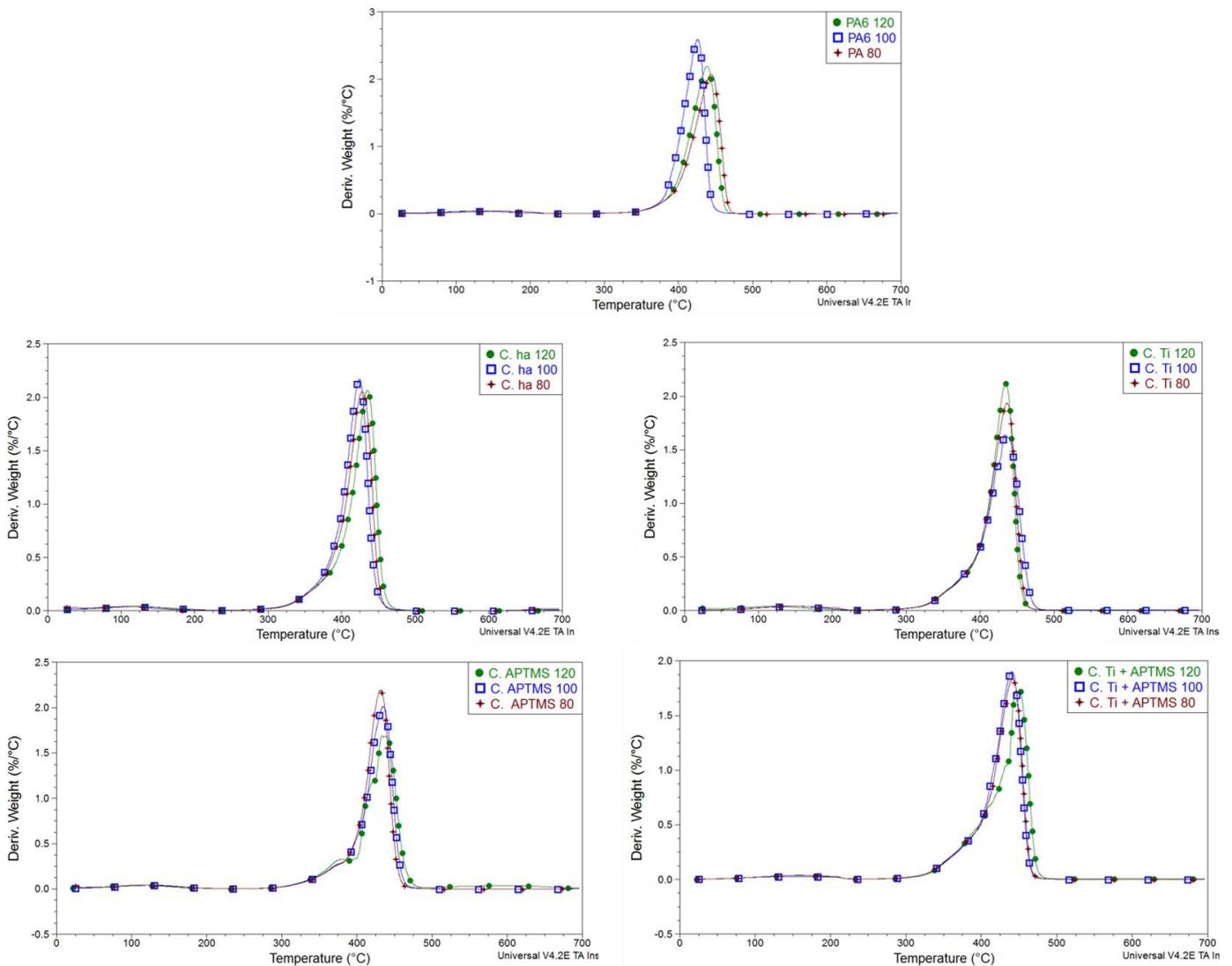
Figura 58: Curvas de TG da PA6 e dos compósitos comparando as velocidades de processamento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Esta observação pode estar relacionada à melhor dispersão do material e ao aumento de interação celulose/polímero, pois as imagens de SEM com 1000x de ampliação mostraram uma redução de aglomerados na superfície observada e a análise de DSC discutida anteriormente mostrou que os materiais compósitos com as fibras modificadas tendem a aumentar o grau de cristalinidade com o aumento do cisalhamento imposto pela maior velocidade de rotação das roscas da extrusora.

Figura 59: Curvas de DTG da PA6 e dos compósitos comparando as velocidades de processamento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O fato dos compósitos possuírem $T_{0,02}$ próximas, com as curvas quase sobrepostas em todos os materiais e a etapa de decaimento de massa deslocada para maiores temperaturas como observado na Figura 58, confere aos compósitos obtidos a 120 rpm menor taxa de degradação e, conseqüentemente, menor inclinação de decaimento nas curvas de TG.

A Tabela 13 apresenta os resultados organizados a fim de comparar o efeito do processamento na obtenção de cada material.

Tabela 13: Resultados de TG e DTG comparando o efeito do processamento.

Amostra	T _{0,02} (°C)	T _{onset} (°C)	T _{Max} (°C)
PA6 80	360	412,5	444,1
PA6 100	358	400,4	425,7
PA6 120	358,9	408,8	438,4
C ha 80	335,1	397,1	427,9
C ha 100	331,8	394,6	424,1
C ha 120	336,4	403,4	435,1
C Ti 80	331,1	401,7	436,3
C Ti 100	334,4	397,4	433,5
C Ti 120	333,8	403,2	434,6
C ATPMS 80	331,1	402,8	431,6
C ATPMS 100	329,8	403,1	435,0
C ATPMS 120	329,9	402,0	435,7
C Ti+APTMS 80	335,8	404,6	441,2
C Ti+APTMS 100	337,8	404,8	440,2
C Ti+APTMS 120	339,7	411,0	448,9

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como descrito anteriormente, a celulose apresenta uma etapa de degradação em uma faixa de temperatura entre 280 a 400 °C (ARCAYA et al., 2009). Esta etapa de degradação também foi observada nos compósitos obtidos por Kiziltas e colaboradores (2011), nos quais celulose microcristalina foi adicionada ao Nylon-6 (PA-6). Dweiri e Azhari (2004) mostraram em seu trabalho que os compósitos obtidos com PA-6 e fibras de bagaço de cana-de-açúcar sofreram uma perda na resistência à degradação térmica em relação ao polímero puro. Este fato pode estar relacionado com a influência dos produtos de degradação da celulose na degradação térmica da matriz polimérica.

A Tabela 14 mostra a reorganização dos resultados obtidos a partir das curvas de TG e DTG organizadas para um comparativo entre os materiais preparados na mesma velocidade de processamento.

Tabela 14: Resultados de TG e DTG comparando o efeito do processamento.

Amostra	T _{0,02} (°C)	T _{onset} (°C)	T _{Max} (°C)
PA6 80	359,6	412,5	444,1
C ha 80	335,1	397,1	427,9
C Ti 80	331,1	401,4	436,3
C ATPMS 80	331,1	402,8	431,6
C Ti+APTMS 80	335,8	404,6	441,2
PA6 100	357,6	400,4	425,7
C ha 100	331,8	394,6	424,1
C Ti 100	334,4	397,4	433,5
C ATPMS 100	329,8	403,1	435,0
C Ti+APTMS 100	337,8	404,8	440,2
PA6 120	358,9	408,8	438,4
C ha 120	336,4	403,4	435,1
C Ti 120	333,8	403,2	434,6
C ATPMS 120	329,9	402,0	435,7
C Ti+APTMS 120	339,7	411,0	448,9

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados de T_{0,02}, em geral, mostram uma perda na estabilidade térmica dos compósitos quando comparados com a matriz pura em todas as três velocidades de processamento, porém esse efeito é atenuado quando comparados os resultados a 120 rpm. O compósito C.Ti+APTMS mostrou-se com melhor desempenho, onde os valores de T_{onset} e T_{Max} para o processamento a 120 rpm são superiores ao da matriz pura. Esses resultados indicam uma boa interação entre as fases, bem como uma melhor dispersão.

5.2.1 Análise Termo Dinâmico-Mecânica (DMTA)

Nas Figuras 60 e 61 são apresentadas, respectivamente, as curvas de módulo de armazenamento (E') e de Tanδ em função da temperatura da PA-6 e dos nanocompósitos. Na Tabela 15 estão sumarizados os valores da temperatura de transição vítrea (T_g) e valores de E' a 25 °C.

A diminuição do módulo de armazenamento entre -40 e 140 C para todas amostras analisadas é atribuída ao aumento da mobilidade molecular das cadeias de polímero. Obteve-se, como esperado, um aumento no módulo de armazenamento da matriz em temperaturas inferiores a T_g com a incorporação das fibras. As curvas obtidas para as amostras C.ha 80 e C.Ti+APTMS 80, na Figura 60a, exibem comportamento totalmente diferente das demais amostras, indicando tensões provenientes do preparo do corpo de prova em prensa hidráulica com uma força aplicada de 10 Toneladas, apesar de todas as amostras terem sido condicionadas em estufa a 80 °C por 24 h. A partir da Tabela 15 é possível notar que há uma tendência de aumento de E' de acordo com o aumento da velocidade de rotação da rosca. É possível também observar que a adição das fibras aumentou ligeiramente o E' para a maioria dos nanocompósitos, quando comparado com a matriz pura em seu respectivo processamento.

Tabela 15: Resultados de DMA da PA6 e dos compósitos.

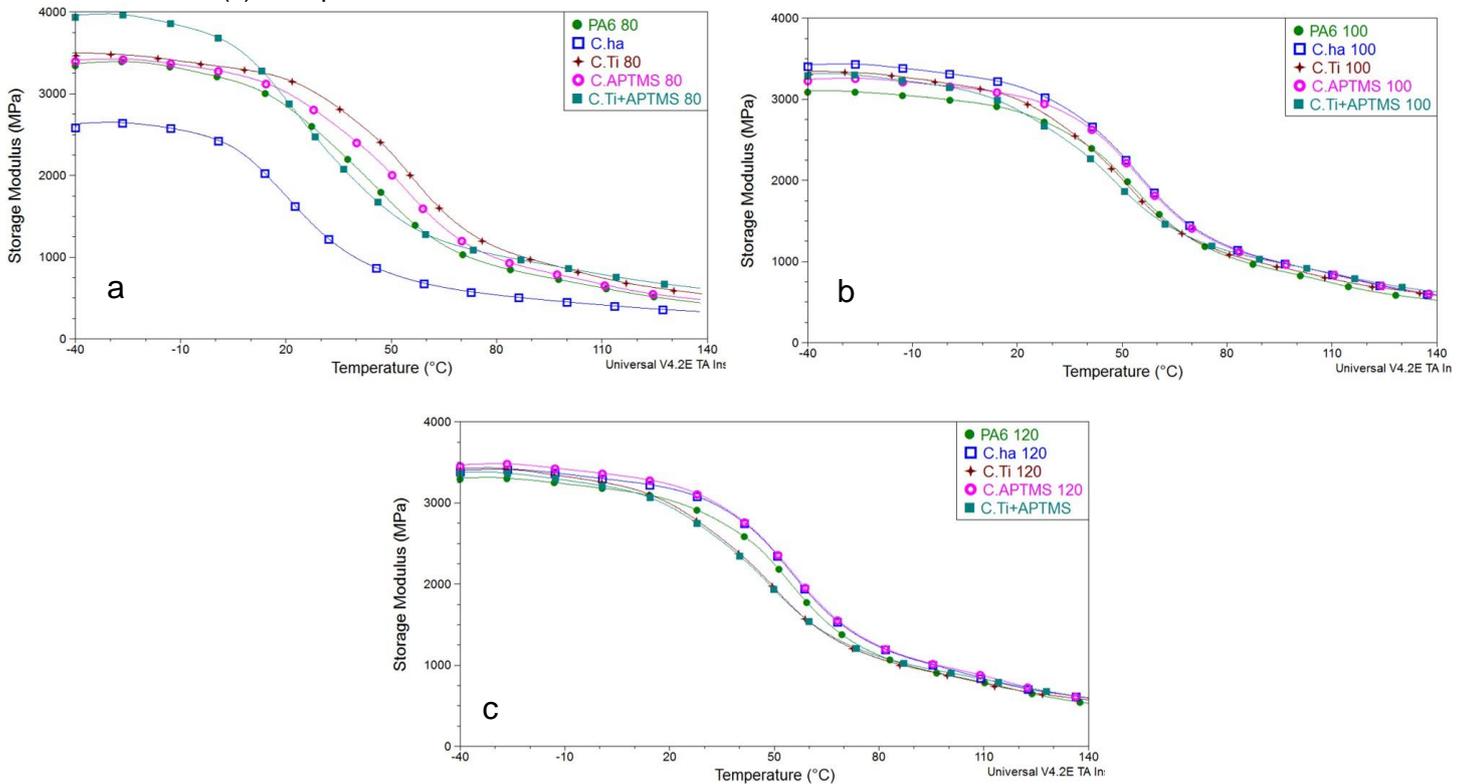
Amostra	E' a 25 °C (MPa)	T_g (°C)	Tan δ
PA6 80	2689	61,9	0,1040
C ha 80	1518	31,6	0,1101
C Ti 80	3092	66,2	0,1024
C ATPMS 80	2893	65,4	0,1066
C Ti+APTMS 80	2657	31,3 / 53,0	0,0838
PA6 100	2776	63,8	0,1051
C ha 100	3085	64,3	0,1055
C Ti 100	2894	62,4	0,1029
C ATPMS 100	2986	64,3	0,1025
C Ti+APTMS 100	2749	60,4	0,0951
PA6 120	2964	65,1	0,1118
C ha 120	3124	63,8	0,1044
C Ti 120	2868	61,5	0,1013
C ATPMS 120	3164	64,8	0,1025
C Ti+APTMS 120	2833	60,1	0,1004

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para as amostras C.Ti+APTMS 100, C.Ti 120 e C.Ti+APTMS 120 não ocorreu o aumento de E' na temperatura medida (25 °C), pois a presença de aglomerados,

como já discutido anteriormente, foi observada por SEM, e pode ter influenciado neste comportamento.

Figura 60: Curvas de E' em função da temperatura nas velocidades de processamento (a) 80, (b) 100 e (c) 120 rpm.



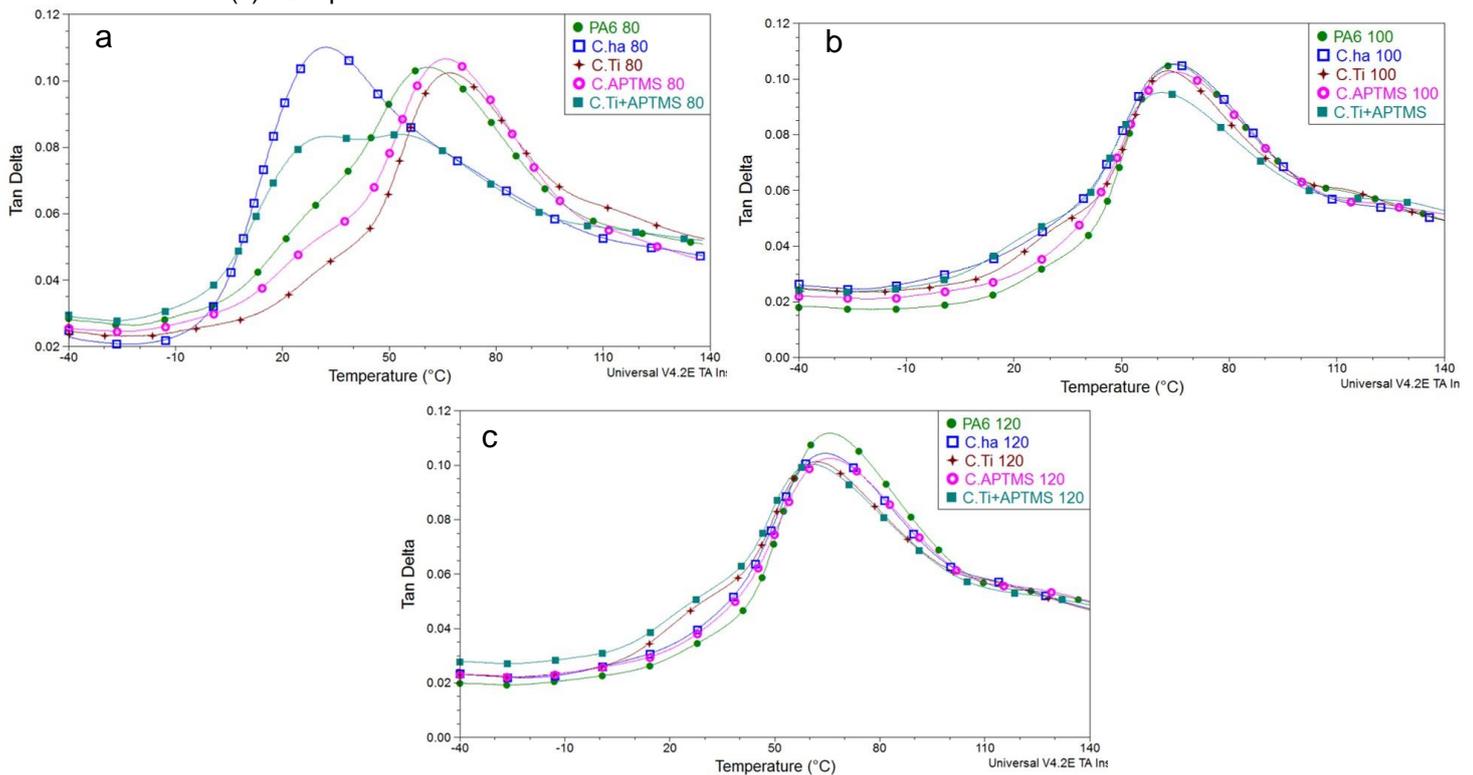
Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 61 mostra a comparação entre as curvas de $\text{Tan}\delta$ entre as amostras da mesma velocidade de processamento. Segundo Mathew, Oksman e Sain (2005) o deslocamento do pico de $\text{Tan}\delta$ para temperaturas mais elevadas indica geralmente movimentos restritos de macromoléculas devido à interação melhorada em polímeros com cargas. A T_g envolve o movimento de cadeias amorfas e a presença de reforços e/ou regiões cristalinas pode atuar como reticulações físicas, diminuindo a mobilidade das regiões amorfas e deslocando a T_g para temperaturas mais elevadas. Nos compósitos, o amortecimento é influenciado pela incorporação, pelo tipo e pela distribuição das fibras, bem como pela interação fibra/matriz e pelo conteúdo de vazios (ORNAGHI et al., 2005).

Os valores de T_g dispostos na Tabela 13 mostram que o compósito C.APTMS manteve a T_g em temperaturas mais elevadas, indicando uma maior proximidade das cadeias poliméricas da fase amorfa com as fibras. O deslocamento da T_g para

temperaturas menores que a da PA6 pura indica aumento do volume livre do polímero, apesar de ter ocorrido uma redução no fator de amortecimento (Máximo de $\text{Tan}\delta$), mostrando que houve uma redução da fricção interna na interface fibra-polímero, podendo indicar que a fibra JF_Ti+APTMS está interagindo com as cadeias de PA6, mesmo permitindo uma relaxação em temperaturas menores.

Figura 61: Curvas de $\text{Tan}\delta$ em função da temperatura nas velocidades de processamento (a) 80, (b) 100 e (c) 120 rpm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

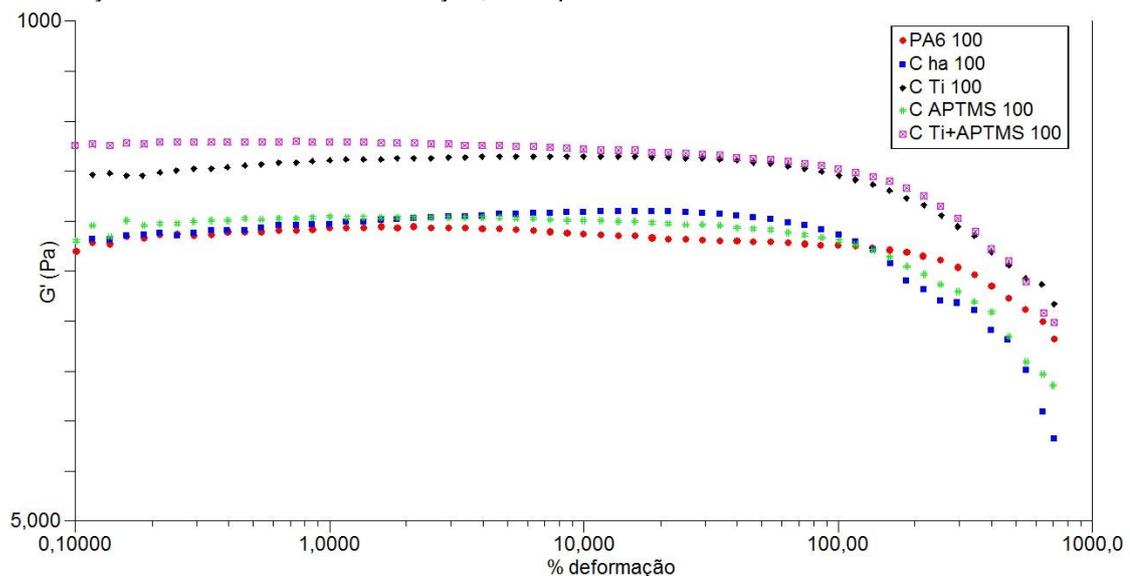
5.2.2 Reologia

O comportamento reológico da PA-6 e dos nanocompósitos preparados foi determinado em reômetro rotacional com geometria de placas paralelas. Para determinação da faixa de viscoelasticidade linear das amostras, varreduras de deformação foram realizadas a frequência constante de 1 Hz. A Figura 62 mostra os módulos de armazenamento (G') em função da deformação, na faixa de 0,1 a 1000% de deformação, para as amostras PA6 100 (a), C.ha100 (b), C.Ti100 (c), C.APTMS100 (d) e C.Ti+APTMS100 (e). De acordo com a Figura 62, foi escolhido o valor de 4% de deformação para as medições de varredura de frequência, uma vez

que encontrava-se dentro do intervalo viscoelástico linear do polímero puro e de seus nanocompósitos.

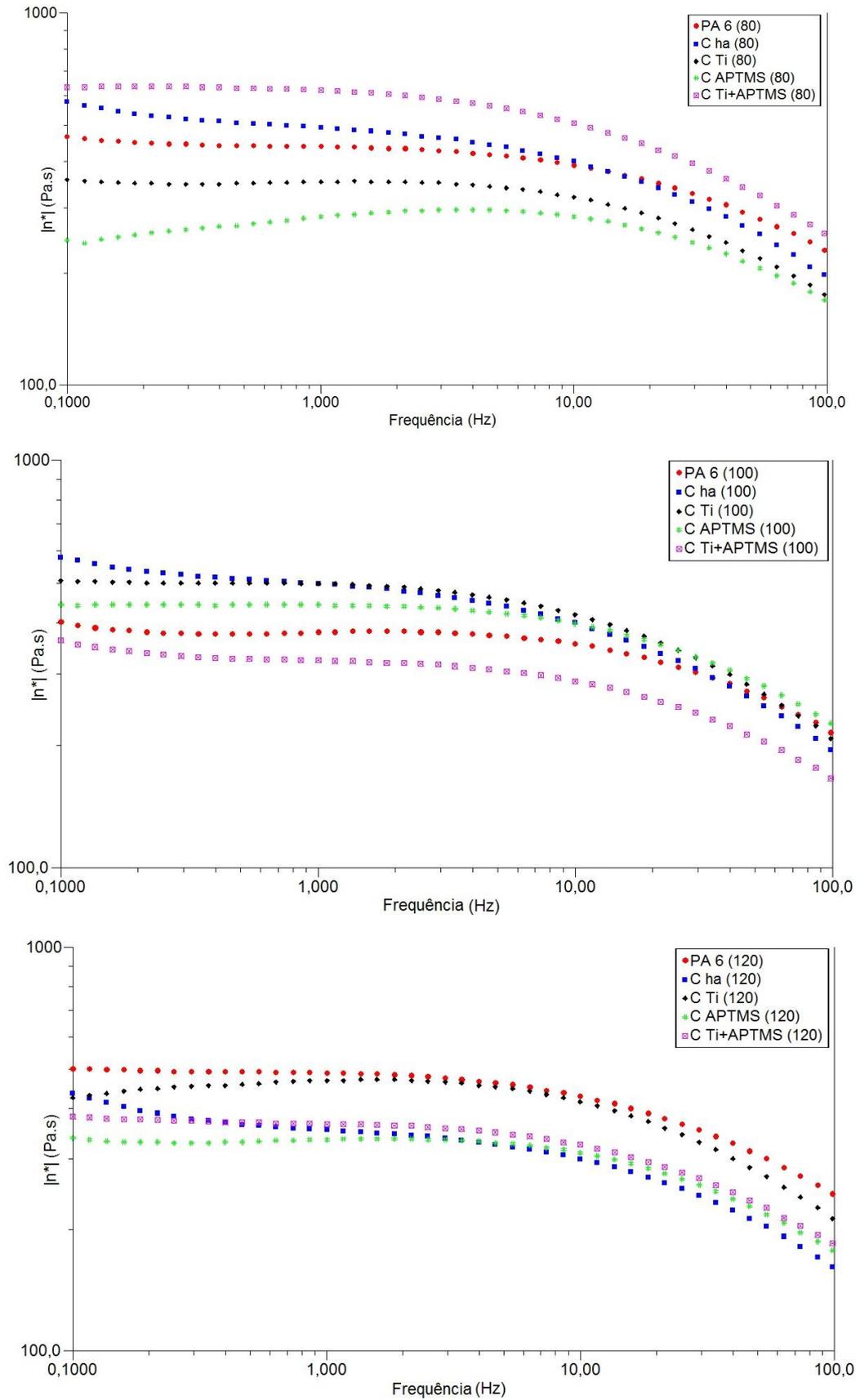
As viscosidades complexas (η^*) para PA6 e seus compósitos em função da frequência em (Hz) são apresentadas na Figura 63. As viscosidades complexas diminuíram com o aumento da frequência, indicando comportamento pseudoplástico na PA6 e nos compósitos. O comportamento pseudoplástico é, em geral, atribuído à orientação das cadeias macromoleculares em função do cisalhamento, que desfaz os entrelaçamentos das cadeias da PA6. Nos compósitos também há a orientação das fibras de celulose que auxiliam na promoção da pseudoplasticidade do material. Quanto maior grau de interação entre a fibra e a matriz, maior será a viscosidade e isso foi o que ocorreu para todos os compósitos. A partir da Figura 63 é possível observar um maior grau de pseudoplasticidade (inclinação da curva) para os compósitos. Especialmente em altas taxas de cisalhamento, em alguns compósitos observou-se a queda da viscosidade, a valores abaixo da viscosidade da própria matriz pura. Este é um comportamento de nanocompósitos, que possuem maior facilidade de processamento. Isto é causado pela influência das nanofibras, que diminuem os entrelaçamentos das moléculas do polímero.

Figura 62: Módulo de armazenamento da PA6 e dos nanocompósitos de PA6, processadas a 100 rpm em função da varredura de deformação, a frequência constante de 1 Hz a 230 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

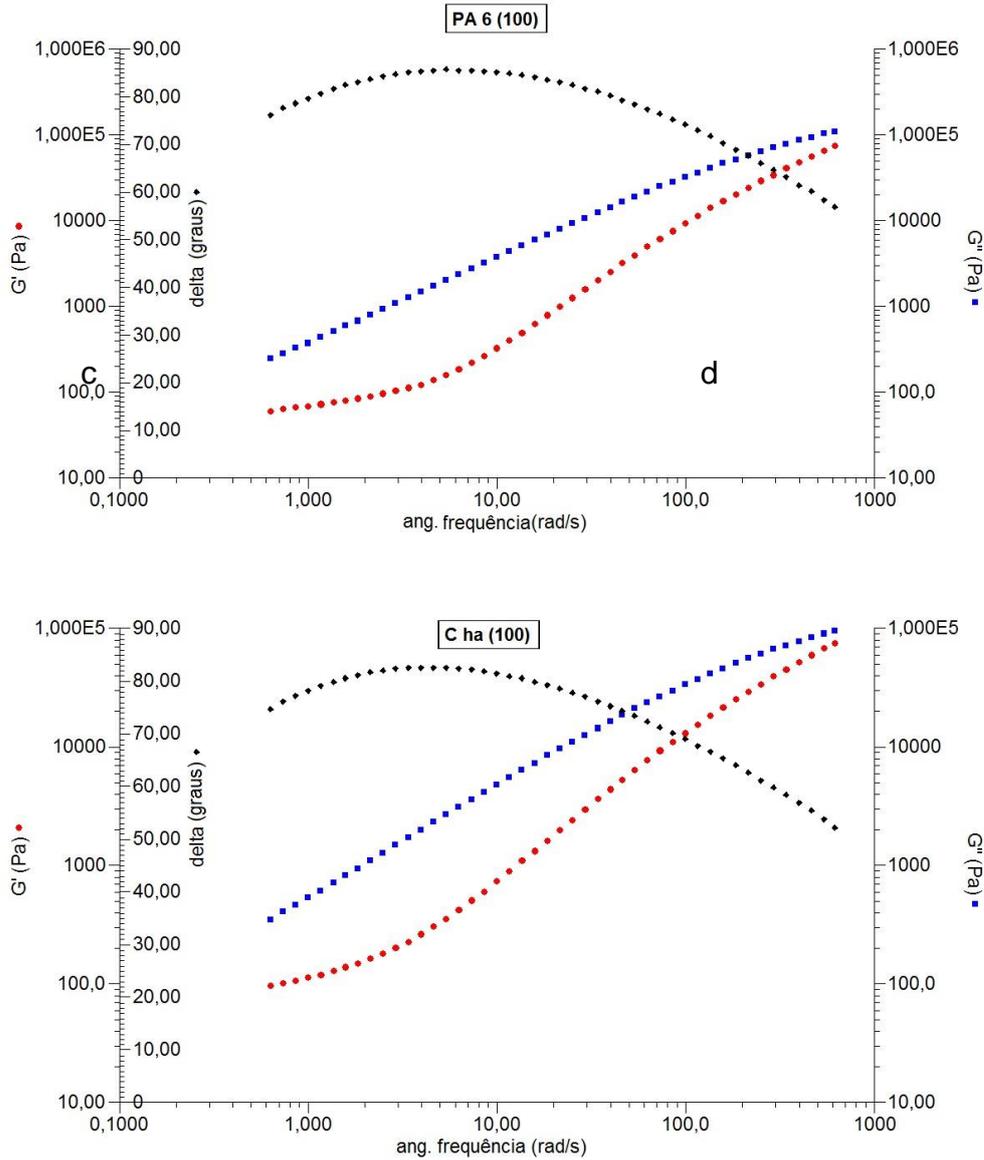
Figura 63: Viscosidade complexa em função da frequência para PA6 e nanocompósitos.



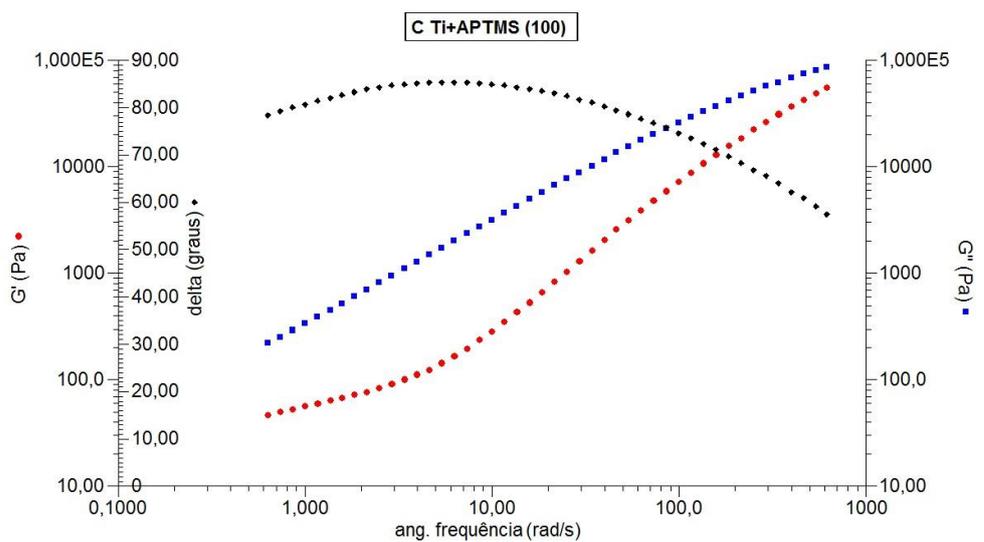
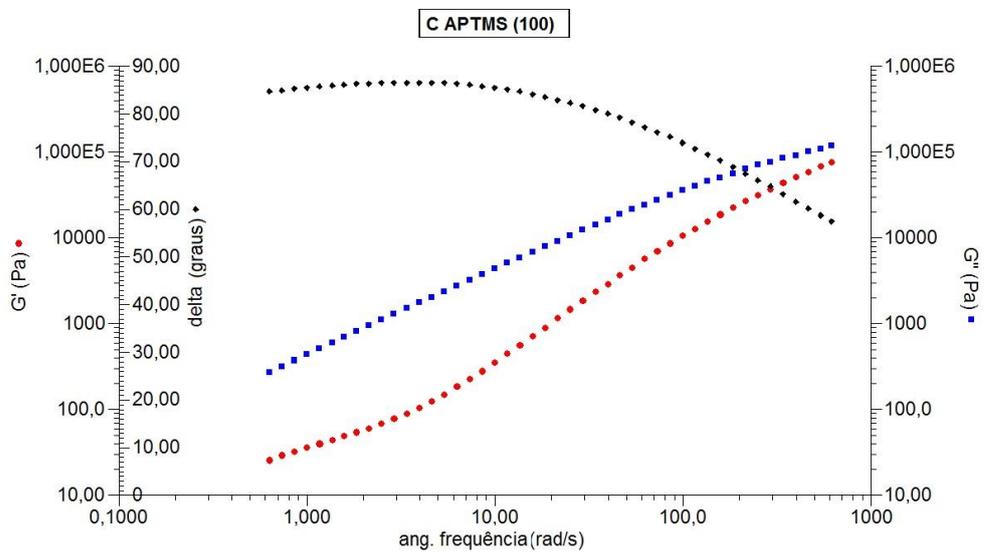
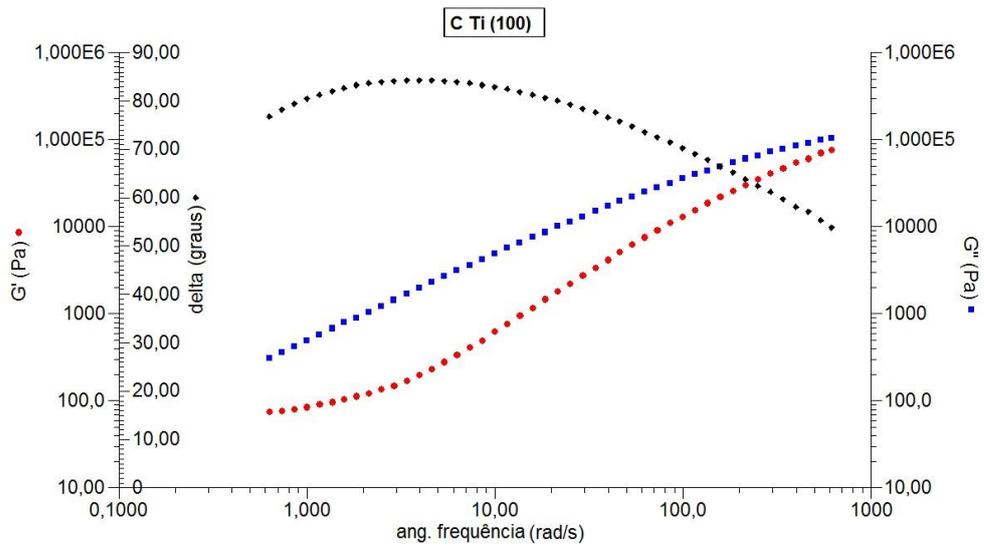
Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir da observação dos gráficos da Figura 64, é possível verificar que o componente viscoso de todas as amostras analisadas, do processamento a 100 rpm é predominante em toda faixa de frequência examinada, a 230 °C.

Figura 64: - Módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') em função da frequência para PA-6 e nanocompósitos. PA6 (100) , C.ha (100), C.Ti (100), C.APTMS (100) e C.Ti+APTMS (100).



Continua



Fonte: Elaborado pelo autor.

6 CONCLUSÕES

Foram obtidos nanocompósitos de PA6 contendo celulose microfibrilada através de mistura no estado fundido em extrusora a partir de tratamentos químicos e modificações superficiais na fibra de juta, seguidos de fibrilação por cisalhamento durante a extrusão.

As fibras de celulose com diâmetro reduzido e estrutura alterada foram obtidas a partir da purificação química e modificação superficial da fibra de juta. Os espectros de FTIR das fibras revelaram que a hemicelulose e a lignina foram removidas devido a tratamentos de purificação. Em comparação com as outras fibras modificadas, a fibra com dupla modificação, com titânio e silano (JF_Ti + APTMS), se comportam diferentemente do previsto em relação às fibras obtidas pelos tratamentos isolados. As fibras foram mais bem dispersas em água e a reaglomeração não ocorreu após a secagem.

As fibras tratadas em geral promoveram o aumento da cristalinidade dos compósitos com matriz de poliamida-6, bem como um ligeiro aumento da temperatura de degradação máxima, especialmente as tratadas com titânio e silano. Foi observado o aumento do módulo de armazenamento a 25 °C para alguns compósitos e uma diminuição mais acentuada da viscosidade em altas taxas de cisalhamento, revelado por estudos reológicos.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Realizar análises de NMR no domínio do tempo para avaliar a mobilidade molecular do sistema, a dispersão e distribuição das fibras e, a partir destes resultados, inferir sobre a interação das fibras com a matriz.

Realizar análises de microscopia eletrônica de transmissão nos compósitos para observar a distribuição das nanofibras e suas dimensões.

Obter resultados de propriedades mecânicas de tração e impacto dos compósitos de PA6 com fibras.

REFERÊNCIAS

- AITOMÄKI, Y., OKSMAN, K. Reinforcing efficiency of nanocellulose in polymers. **Reactive & Functional Polymers**, [S.l.] v. 85, n. 11, p. 151–156, 2014. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381514814001783>>. Acesso em: 27 set. 2016.
- ALBANO, C.; ICHAZO, M.; GONZALEZ, J.; DELGADO, M.; POLEO, R. Effects of filler treatments on the mechanical and morphological behavior of PP + wood flour and PP + sisal fiber. **Materials Research Innovations**, New York, v.4, n.5, p.284-293, 2001. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1007/s100190000108>>. Acesso em: 27 set. 2016.
- ALEMDAR, A.; SAIN, Mi. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues–Wheat straw and soy hulls. **Bioresource technology** [S.l.], v. 99, n. 6, p. 1664-1671, 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852407003719>>. Acesso em: 27 set. 2016.
- BOGOEVA-GACEVA, G.; AVELLA, M.; MALINCONICO, M.; BUZAROVSKA, A.; GROZDANOV, A.; GENTILE, G.; ENRICO, M.E. Natural fiber eco-composites. **Polymer Composites**, [S.l.], v. 28, n. 1, p. 98-107, 2007. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pc.20270/pdf> >. Acesso em: 15 jun. 2016.
- BONDESON, D.; MATHEW, A.; KRISTIINA, O. Optimization of isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. **Cellulose**, New York, v. 13, n.2, p. 171-180, 2006. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10570-006-9061-4>>. Acesso em: 27 set. 2016.
- BOS, H. **The potential of flax fibres as reinforcement for composite materials**. 2004. 193 p. Tese (Doutorado) – Technisqne Universteit Eindhoven, Eindhoven, 2004. Disponível em: < <http://alexandria.tue.nl/extra2/200411364.pdf>>. Acesso em 09 abr. 2015.

CHAKRABORTY, A.; SAIN, M.; KORTSCHOT, M. Cellulose microfibrils: A novel method of preparation using high shear refining and cryocrushing. **Holzforschung**, Toronto, v.59, n.1, p. 102–107, 2005. Disponível em: <<https://www.degruyter.com/view/j/hfsg.2005.59.issue-1/hf.2005.016/hf.2005.016.xml>>. Acesso em: 15 jun. 2016.

CHARREAU, H., FORESTI, M.L., VÁZQUEZ, A. Nanocellulose patents trends: a comprehensive review on patents on cellulose nanocrystals, microfibrillated and bacterial cellulose. **Recent Patents on Nanotechnology**, [S.l.] v. 7, n. 1, p. 56–80, 2013. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22747719>>. Acesso em 11 set 2015.

CHEMICALS - ADVANCED MATERIALS. Nanocellulose market by type, application, and geography - regional trends & forecast to 2019. 1 ed. San Francisco: Research and Market, 2015. forecast to 2019.

CHEN, W.; YU, H.; LIU, Y.; HAI, Y.; ZHANG, M.; CHEN, P. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic. **Cellulose**, [S.l.] v. 18, p. 433-442, 2011. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10570-011-9497-z>>. Acesso em 23 mai. 2016.

CHEN, W.; YU, H.; LIU, Y. Preparation of millimeter-long cellulose I nanofibers with diameters of 30–80 nm from bamboo fibers. **Carbohydrate Polymers**, Amsterdam, v.86, n. 2, p. 453-461, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861711003390>>. Acesso em: 11 mar. 2015.

CHEN, W.; YU, H.; LIU, Y.; CHEN, P.; ZHANG, M.; HAI, Y. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. **Carbohydrate Polymers**, Amsterdam, v. 83, n. 4, p. 1804-1811, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861710008532>>. Acesso em: 15 nov. 2015.

CHENG, Q.; WANG, S.; RIALS, T.G.; LEE, S.-H. Physical and mechanical properties of polyvinyl alcohol and polypropylene composite materials reinforced with fibril aggregates isolated from regenerated cellulose fibers. **Cellulose**, [S.l.], v. 14, p. 593 - 602, 2007. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10570-007-9141-0>>. Acesso em: 26 dez. 2015.

CHERIAN, B. M.; LEÃO, A. L.; SOUZA, S. F.; THOMAS, S.; POTHAN, L. A.; KOTTAISAMY, M. Isolation of nanocelulose from pineapple leaf fibres by steam explosion. **Carbohydrate Polymers**, Amsterdam, v. 81, p. 720-725, 2010.

Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014486171000216X>>. Acesso em: 5 nov 2016.

CHRISTENSEN, P.A.; CURTIS, T.P.; EGERTON, T.A.; KOSA, S.A.M.; TINLIN, J. R. Photoelectrocatalytic and photocatalytic disinfection of E. coli suspensions by titanium dioxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.l.] v. 41, n. 4, p. 371-386, 2003. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337302001728>>. Acesso em: 7 set 2016.

CORRÊA, A. C.; TEIXEIRA, E. M.; PESSAN, L. A.; MATTOSO, L. H. C. Cellulose nanofibers from curaua fibers. **Cellulose**, Amsterdam, v. 17, n. 6, p. 1183 – 1192, 2010. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10570-010-9453-3>>. Acesso em: 7 set 2016.

COUTINHO, F.M.B.; COSTA, T.H.S.; CARVALHO, D.L. Polypropylene–wood fiber composites: Effect of treatment and mixing conditions on mechanical properties.

Journal of Applied Polymer Science, [S.l.], v. 65, n. 6, p. 1227-1235, 1997.

Disponível em: <[http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19970808\)65:6%3C1227::AID-APP18%3E3.0.CO;2-Q/pdf](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)1097-4628(19970808)65:6%3C1227::AID-APP18%3E3.0.CO;2-Q/pdf)>.

Acesso em: 7 set 2016.

CULLER, S.R.; ISHIDA, H.; KOENIG, J.L. The silane interphase of composites: effects of process conditions on γ -aminopropyltriethoxysilane. **Polymer Composites**, [S.l.], v. 7, n. 4, p. 231-238, Aug. 1986. Disponível em:

<<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pc.750070406/pdf>>. Acesso em: 4 jul. 2016.

DAOUD, W.A.; XIN, J.H.; ZHANG, Y.H. Surface functionalization of cellulose fibers with titanium dioxide nanoparticles and their combined bactericidal activities. **Surface science**, V. 599, n. 1, p. 69-75, 2005. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602805010927>>. Acesso em: 11 set. 2016.

DONG, X.M.; REVOL, J.-F.; GRAY, D.G. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. **Cellulose**, New York, v. 5, p. 19-32, 1998. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1023/A:1009260511939>>. Acesso em: 11 set. 2016.

DUFRESNE, A. Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. **Materials Today**, [S.I.] v. 16, n. 6, p. 220-227, 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702113001958>>. Acesso em: 03 out. 2014.

DURÁN, N., LEMES, A.P., SEABRA, A.B. Review of cellulose nanocrystals patents: preparation, composites and general applications. **Recent Patents on Nanotechnology**, v. 6, n. 1, p. 16–28, 2012. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21875405>>. Acesso em: 03 out. 2016.

EICHHORN, S.J.; DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M.; MARCOVICH, N.E.; CAPADONA, J.R.; ROWAN, S.J.; WEDER, C.; THIELEMANS, W.; ROMAN, M.; RENNECKAR, S.; GINDL, W.; VEIGEL, S.; KECKES, J.; YANO, H.; ABE, K.; NOGI, M.; NAKAGAITO, A. N.; MANGALAM, A.; SIMONSEN, J.; BENIGHT, A. S.; BISMARCK, A.; BERGLUND, L. A.; PEIJS, T. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **Journal Materials Science**, [S.I.], v. 45, p. 1–33, 2010. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-009-3874-0>>. Acesso em: 03 out. 2016.

FATAH, I.Y.A.; KHALIL, H.P.S.A.; Md. HOSSAIN, S.; AZIZ, A.A.; DAVOUDPOUR, Y.; DUNGANI, R.; BHAT, A. Exploration of a Chemo-Mechanical Technique for the Isolation of Nanofibrillated Cellulosic Fiber from Oil Palm Empty Fruit Bunch as a Reinforcing Agent in Composites Materials. **Polymers**, [S.I.], v.6, n.10, p. 2611-2624, 2014. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/2073-4360/6/10/2611>>. Acesso em: 03 out. 2016.

FRONE, A.n.; PANAITESCU, D. M.; DONESCU, D. SOME ASPECTS CONCERNING THE ISOLATION OF CELLULOSE MICRO- AND NANO- FIBERS. Scientific Bulletin - University Politehnica of Bucharest, Série B, v. 73, n. 2, p. 133 – 152, 2011. Disponível em: <http://www.scientificbulletin.upb.ro/ver_docs_arhiva/full20599.pdf>. Acesso em: 02 jun. 2016.

FUJIYAMA, R.T. **Material compósito de matriz frágil reforçado com fibras naturais de sisal e malva: caracterização e correlações das propriedades e mecânicas**. 2011. 95 p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação Strictu Sensu em Engenharia Mecânica) - Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.

GHALI, L.; MSAHLI, S.; ZIDI, M.; SAKLI, F. Effect of pre-treatment of luffa fibres on the structural properties. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 63, n.1, p. 61-63, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X08007647>>. Acesso em: 02 jun. 2016.

GOMES, A., MATSUO, T., GODA, K., OHGI, J. Development and effect of alkali treatment on tensile properties of curaua fiber green composites, **Composites: Part A**, Amsterdam, v. 38, n.8, p. 1811-1820, 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X07000747>>. Acesso em: 02 jun. 2016.

GRAFOVA, I.; KEMELL, M.; LUNZ, J.N.; MARQUES, M.F.V.; GRAFOV, A.; LESKELÄ, M. Curauá fibre microimaging, atomic layer deposition of metal oxide films, and obtaining of thin wall nanotubes. In: BRAZILIAN CONGRESS OF POLYMERS, 11., 2011, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2011. p. 16 – 20.

GUHADOS, G.; WAN, W.; HUTTER, J. Measurement of the elastic modulus of single bacterial cellulose fibers using atomic force microscopy. **Langmuir**, New York, v. 21, n. 14, p. 6641-6646, 2005. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la0504311>>. Acesso em: 02 jun. 2016.

GWON, J.G.; LEE, S.Y.; CHUN, S.J.; DOH, G.h.; KIM, J.H. Effect of chemical treatments of wood fibers on the physical strength of polypropylene based composites. **korean Journal of Chemical Engineering**, [S.l.], v. 27, n. 2, p. 651-657 (2010). Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s11814-010-0058-1>>. Acesso em: 02 jun. 2016.

HAQUE, M.; HASAN, M.; ISLAM, M. S. ALI, E. Physico-mechanical properties of chemically treated palm and coir fiber reinforced polypropylene composites. **Bioresources Technology**, Amsterdam, v.100, n. 20, p. 4903–4906, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852409004842>>. Acesso em: 03 out. 2016.

HENRIKSSON, M.; HENRIKSSON, G.; BERGLUND, L. A.; LINDSTRÖM, T. An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. **European Polymer Journal**, Amsterdam, v. 43, n.8, p. 3434–3441, 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305707003126>>. Acesso em: 03 out. 2016.

HULT, E. L., LARSSON, P. T., & IVERSEN, T. A comparative CP/MAS ¹³C NMR study of cellulose structure in spruce wood and Kraft pulp. **Cellulose**, [S.I.], v.7, n. 1, p. 35–45, 2000. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1023/A:1009236932134>>. Acesso em: 03 out. 2016.

ISOGAI, A; SAITO, T.; FUKUZUMI, H. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers: A Review. **Nanoscale**, [S.I.], v. 3, p. 71-85, 2011. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20957280>>. Acesso em: 03 out. 2016.

JANARDHANAN, S.; SAIN, M. Bio-Treatment of natural Fibers in Isolation of cellulose Nanofibers: Impact of Pre-Refining of Fibers on Bio-Treatment Efficiency and Nanofiber Yield. **Journal of Polymer Environmental**, [S.I.], v. 19, p. 615-621, 2011. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10924-011-0312-6>>. Acesso em: 03 out. 2016.

JEOH, TINA. **Steam Explosion Pretreatment of Cotton Gin Waste for Fuel Ethanol Production**. 1998, 153 p. Dissertação (Mestrado De Ciência Em Sistemas De Engenharia Biológicos) - Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, 1998.

JOHN, M.J.; ANANDJIWALA, R.D. Recent developments in chemical modification and characterization of natural-fiber reinforced composites. **Polymer Composites**, [S.I.], v. 29, n. 2, p. 187-207, 2008. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pc.20461/abstract>>. Acesso em: 03 out. 2016.

JONOBI, M.; HARUN, J.; SHAKERI.; MISRA, M.; OKSMAN, K. Chemical composition, crystallinity and thermal degradation of bleached and unbleached Kenaf bast (*Hibiscus cannabinus*) Pulp and nanofibers. **BioResources**, [S.I.], v. 4, n. 2, p. 626-639, 2009. Disponível em: <http://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_04_2_0626_Jonoobi_ONHM_Chem_Comp_Cryst_Thermal_Kenaf_Nanofibers/365>. Acesso em: 03 out. 2016.

JORFI, M., FOSTER, E.J. Microfibrillated cellulose and new composite materials: a review. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.I.], v. 132, n. 41719, p. 1-19, 2015. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10570-010-9405-y>>. Acesso em: 11 set. 2015.

JOUR, P.; HALLDÉN, K.; WACKERBERG, E. Environmental systems analysis of alternative bleaching sequences with focus on carbon footprint. In: International Pulp and Paper Congress, 46., 2012, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 2013. p. 1-14.

KALIA, S.; DUFRESNE, A.; CHERIAN, B.M.; KAITH, B.S.; AVÉROUS, L.; NJUGUNA, J.; NASSIOPOULOS, E. Cellulose-Based- Bio- and Nanocomposites: A Review. **Journal of Polymer Science**, [S.I.], v. 35, 2011. Disponível em: <<https://www.hindawi.com/journals/ijps/2011/837875/>>. Acesso em: 11 set. 2015.

KALIA, S.; KAITH, B.S.; KAUR, I. Pretreatments of Natural Fibers and their Application as Reinforcing Material in Polymer Composites—A Review. **Polymer Engineering & Science**, [S.I.] v. 49, n. 7, p. 1253-1272, 2009. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.21328/abstract>>. Acesso em: 11 set. 2015.

KANNAIYAN, D.; KOCHUVEEDU, S.T.; JANG, Y.H.; JANG, Y.J.; LEE, J.Y.; LEE, J.; KIM, D.H. Enhanced Photophysical Properties of Nanopatterned Titania Nanodots/Nanowires upon Hybridization with Silica via Block Copolymer Templated Sol-Gel Process. **Polymers**, v. 2, n. 4, p. 490-504, 2010. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/2073-4360/2/4/490>>. Acesso em: 11 set. 2015.

KELLEY, S.S.; FILLEY, J.; GREENBERG, A.R.; PETERSON, R.; KRANTZ, W.B. Chemical modification of cellulose acetate with titanium isopropoxide. **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, v. 7, n. 1-2, p. 162-180, 2002. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10236660214595>>. Acesso em: 11 set. 2015.

KHALIL, H.P.S.A., BHAT, A.H., YUSRA, A.F.I. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: a review. **Carbohydrate Polymers**, Amsterdam, v. 87, n. 13, p. 963-979, 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861711007624>>. Acesso em: 11 set. 2015.

KIZILTAS, A.; GARDNER, D.J.; HAN, Y.; YANG, H. S. Dynamic mechanical behavior and thermal properties of microcrystalline cellulose (MCC)-filled nylon 6 composites. **Thermochimica Acta**, [S.l.], v. 519, n. 1, p. 38-43, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603111001304>>. Acesso em: 11 set. 2015.

KIZILTAS, A.; KIZILTAS, E.E.; BORAN S.; GARDNER, D.J. Micro-and nanocellulose composites for automotive applications. In: SPE PROCEEDINGS OF AUTOMOTIVE COMPOSITES CONFERENCE AND EXHIBITION (ACCE), 2013, 13 f. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/301283206_Micro-and_Nanocellulose_Composites_for_Automotive_Applications>. Acesso em: 02 Fev. 2017. Acesso em: 11 set. 2015.

KLEMM, D., HEUBLEIN, B., FINK, H.-P., & BOHN, A. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie International edition**, [S.l.], v. 44, n. 22, p. 3358–3393, 2005. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15861454>>. Acesso em: 02 jun. 2016.

KLEMM, D., KRAMER, F., MORITZ, S., LINDSTRÖM, T., ANKERFORS, M., GRAY, D., DORRIS, A. Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. **Angewandte Chemie**, [S.l.] v. 50, n. 3, p. 5438-5466, 2011. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.201001273/abstract>>. Acesso em: 02 jun. 2016.

KOKTA, B.V.; AHMED, A. Steam Explosion Pulping. In: Young, R. A.; Akhtar, M. **Environmentally Friendly Technologies for the Pulp and Paper Industry**. New York. John Wiley & Sons, Inc, 1998. cap. 6, p. 191-214. Disponível em: <<https://www.fpl.fs.fed.us/documnts/pdf1998/kokta98a.pdf>>. Acesso em: 14 Mar 2016.

LAVOINE, N., DESLOGES, I., DUFRESNE, A., BRAS, J. Microfibrillated cellulose - Its barrier properties and application in celluloic materials: a review. **Carbohydrate Polymers**, Amsterdam, v.90, n. 3 p. 735-764, 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014486171200447X> >. Acesso em: 02 jun. 2016.

LI, X.; TABIL, L.G.; PANIGRAHI, S. Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review. **Journal Polymer Environmental**, v. 15, p. 25-33, 2007. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10924-006-0042-3>>. Acesso em: 02 jun. 2016.

LIN, N., DUFRESNE, A. Nanocellulose in biomedicine: current status and future prospect. **European Polymer Journal**, [S.l.], v. 59, n. 7, p. 302-325, 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305714002493>>. Acesso em: 02 jun. 2016.

LU, J.; ASKELAND, P.; DRZAL, L.T. Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications. **Polymer**, [S.l.], v. 49, n. 5, p. 1285-1296, 2008. . Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386108000426>>. Acesso em: 14 mar. 2016.

LUNZ, J.N.; CORDEIRO, S.B.; MOTA, J.C.F.; MARQUES, M.F. Statistical experimental design for obtaining nanocellulose from curaua fiber. **Macromolecular Symposia**, v. 319, n. 1, p. 99-107, 2012. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/masy.201100191/abstract>>. Acesso em: 14 mar. 2016.

MAHSHID, S.; ASKARIA M.; GHAMSARIB, M.S.; AFSHARC, N.; LAHUTIC, S. Mixed-phase TiO₂ nanoparticles preparation using sol-gel method. **Journal of Alloys and Compounds**, [S.l.], v. 478, n. 1-2, p. 586-589, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092583880802121X>>. Acesso em: 14 mar. 2016.

MESQUITA, J.P.; DONNICI, C.L.; PEREIRA, F. V. Biobased Nanocomposites from layer-by-layer Assembly of Cellulose Nanowhiskers with Chitosan. **Biomacromolecules**, New York, v.11, n.2, p.473-480, 2010. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bm9011985>>. Acesso em: 14 mar. 2016.

MIAO, C., HAMMAD, W.Y. Cellulose reinforced polymer composites and nanocomposites: a critical review. **Cellulose**, New York, v. 20, n. 6, p. 2221-2262, 2013. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10570-013-0007-3>>. Acesso em: 14 mar. 2016.

MILANEZ, D.H. **Nanotecnologia: indicadores tecnológicos sobre os avanços em materiais a partir da análise de documentos de patentes**. 2011, 176 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

MORÁN, J. I.; ALVAREZ, V. A.; CYRAS, V.P.; VÁSQUEZ, A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose. **Cellulose**, New York, v. 15, n.1, p. 149- 159, 2008. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10570-007-9145-9>>. Acesso em: 17 ago. 2014.

OLIVEIRA, M. F. L.; OLIVEIRA, M. G.; LEITE, M. C. A. M. Nanocompósitos de Poliamida 6 e Argila Organofílica: Estudo da Cristalinidade e Propriedades Mecânicas. **Polímeros**, São carlos, v. 21, n.1, p. 78-82, 2011. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282011000100016 Acesso em: 17 ago. 2014.

OLIVEIRA, P.F.; MARQUES, M.F.V. Comparison between coconut and curaua fibers chemically treated for compatibility with PP matrixes. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, [S.I.], v. 33, n. 5, p. 430-439, 2014. Disponível em: <http://journals.sagepub.com/doi/pdf/10.1177/0731684413516392>>. Acesso em: 17 ago. 2014.

O'REGAN, B.; MOSER, J.; ANDERSON, M.; GRAETZEL, M. Vectorial electron injection into transparent semiconductor membranes and electric field effects on the dynamics of light-induced charge separation. **Journal of Physical Chemistry**, [S.I.], v.94, n. 24, p. 8720-8726, 1990. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100387a017>>. Acesso em: 17 ago. 2014.

ORTS, W. J., SHEY, J., IMAM, S. H., GLENN, G. M., GUTTMAN, M. E., REVOL, J. F. Application of Cellulose Microfibrils in Polymer nanocomposites. **Journal of Polymers and the Environment**, New York, v.13, n. 4, p. 301-306, 2005. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10924-005-5514-3>>. Acesso em: 17 ago. 2014.

OKSMAN, K. Nanocelluloses and their use in composite materials. **Express Polymer Letters**, v. 6, n. 9, p. 687, 2012. Disponível em: <http://wjst.wu.ac.th/index.php/wjst/article/view/2104>>. Acesso em: 17 ago. 2014.

OKSMAN, K.; ETANG, J.A.; MATHEW, A. P.; JANOOBI, M. Cellulose nanowhiskers separated from a bio-residue from wood bioethanol production. **Biomass and Bioenergy**, Amsterdam, v. 35, n.1, p. 146-152, 2011. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953410002783>>. Acesso em: 17 ago. 2014.

OSORIO, J. C. M.; BARACALDO, R. R. The influence of alkali treatment on banana fibre's mechanical properties. **Ingeniería e Investigación**, [S.I.], v. 32, n.1, p. 83–87, 2012. Disponível em: <https://revistas.unal.edu.co/index.php/ingeinvt/article/view/28524/33578>>. Acesso em: 17 ago. 2014.

PÄÄKO, M., ANKERFORS, M., KOSONEN, H., NYKÄNEN, A., AHOLA, S., ÖSTERBERG, M., RUOKOLAINEN, J., LAINE, J., LARSSON, P.T., IKKALA, O., LINDSTRÖM, T. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels.

Biomacromolecules, New York, v. 8, n. 6, p. 1934-1941, 2007. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17474776>>. Acesso em 02 fev. 2017.

PANAITESCU, D. M.; FRONE, A. N.; GHIUREA, M.; SPATARU C. I.; RADOVICI, C.; IORGA M. D. Properties of Polymer Composites with Cellulose Microfibrils. In: ATTAFF, B. (Ed.). **Advances in Composite Materials - Ecodesign and Analysis**, [S.l.]: InTech, 2011. Cap. 5, p. 103-122. Disponível em:

<<http://www.intechopen.com/books/advances-in-composite-materials-ecodesign-and-analysis/properties-of-polymer-composites-with-cellulose-microfibrils>>. Acesso em: 10 abr. 2013.

PANTHAPULAKKAL, S.; SAIN, M. Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibril Films from Wood Fibre and Their Thermoplastic Polycarbonate Composites. **International Journal of Polymer Science**, v. 2012, 6f., 2012.

Disponível em: <<https://www.hindawi.com/journals/ijps/2012/381342/abs/>>. Acesso em 02 fev. 2017.

PARK, J.M; KIM, P.G; JANG, J.H; WANG, Z; HWANG, B.S; DEVRIES, K.L. Interfacial evaluation and durability of modified jute fibers/polypropylene composites using micromechanical test and acoustic emission. **Composites Part B: Engineering**, [S.l.], v. 39, n. 6, p. 1042–1061, 2008. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836807001527>>. Acesso em 31 mai. 2015.

PENG, Y., GARDNER, D., HAN, Y. Drying cellulose nanofibrils: in search of a suitable method. **Cellulose**, [S.l.], v. 19, n. 1, p. 91-102, 2011. Disponível em:

<<https://link.springer.com/article/10.1007/s10570-011-9630-z>>. Acesso em 13 jan. 2016.

POMMET, M.; JUNTARO, J.; HENG, J.Y.Y.; MANTALARIS, A.; BISMARCK, A. Surface modification of natural fibers using bacteria: depositing bacterial cellulose onto natural fibers to create hierarchical fiber reinforced nanocomposites.

Biomacromolecules, New York, v. 9, n. 6, p. 1643-1651, 2008. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bm800169g>>. Acesso em 13 jan. 2016.

POPE, E.J.A.; MACKENZIE, J.D. Sol-gel processing of silica: II. The role of the catalyst. **Journal of Non-Crystalline Solids**, [S.l.], v. 87, n. 1-2, p. 185-198, 1986. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309386800783>>. Acesso em 13 jan. 2016.

RAHMAN, M.M.; AFRIN, S.; HAQUE, P. Characterization of crystalline cellulose of jute reinforced poly (vinyl alcohol) (PVA) biocomposite film for potential biomedical applications. **Progress in Biomaterials**, [S.l.] v. 3, n.1, 2014. Disponível me: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s40204-014-0023-x>>. Acesso em 13 jan. 2016.

REBOUILLAT, S., PLA, F. State of the art manufacturing and engineering of nanocellulose: a review of available data and industrial applications. **Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology**, [S.l.], v. 4, n. 3, p. 165-188, 2013. Disponível me: <https://file.scirp.org/pdf/JBNB_2013041716150051.pdf>. Acesso em 13 jan. 2016.

RODRIGUEZ, N.L.G.; THIELEMANS, W.; DUFRESNE, A. Sisal cellulose whiskers reinforced polyvinyl acetate nanocomposites. **Cellulose**, New York, v. 13, n.3, p. 261-270, 2006. Disponível me: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10570-005-9039-7>>. Acesso em 13 jan. 2016

RONG, M.Z.; ZHANG, M.Q.; LIU, Y.; YANG, G.C.; ZENG, H.M. The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites. **Composites Science and Technology**, [S.l.], v. 61, n. 10, p. 1437-1447, 2001. Disponível me: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S026635380100046X>>. Acesso em 13 jan. 2016.

ROSA, M.F.; MEDEIROS, E.S.; MALMONGE, J.A.; GREGORSKI, K.S.; WOOD, D.F.; MATTOSO, L.H.C.; GLENN, C.; ORTS, W.J.; IMAM SH. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behaviour. **Carbohydrate Polymers**, Amsterdam, v. 81, n. 1, p. 83-92, 2010. Disponível me: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861710000858>>. Acesso em: 03 abr. 2015.

SAMIR, M.Y.A.S.A.; ALOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. **Biomacromolecules**, [S.l.], v. 6, n. 2, p. 612-626, dez. 2004. Disponível me: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bm0493685>>. Acesso em: 03 abr. 2015.

SARKANEN, K.V. The chemistry of delignification in pulp bleaching. **Pure and Applied Chemistry**, [S.l.], v. 5, n. 1-2, p. 219-232, 1962. Disponível me: <<https://www.iupac.org/publications/pac/pdf/1962/pdf/0501x0219.pdf> >. Acesso em: 03 abr. 2015.

SAWPAN, M.A., PICKERING, K.L., FERNYHOUGH, A. Improvement of mechanical performance of industrial hemp fibre reinforced polylactide biocomposites.

Composites: Part A, [S.I.], v. 42, n. 3, p. 310-319, 2011. Disponível me: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X1000312X>>. Acesso em: 03 abr. 2015.

SILVA, R.V.; AQUINO, E.M.F. Curaua Fiber: A New Alternative to Polymeric Composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, [S.I.], v. 27, n. 1, p. 1-10, fev. 2007. Disponível me:

<<http://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1177/07316844080270010301?journalCode=jrpa>>. Acesso em: 03 abr. 2015.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications. **Polymers**, [S.I.] v. 2, p. 728-765, 2010. Disponível me: <<http://www.mdpi.com/2073-4360/2/4/728>>. Acesso em: 03 abr. 2015.

SIRÓ, I., PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new composite materials: a review. **Cellulose**, [S.I.], v. 17, n. 2, p. 459-494, 2010. Disponível me: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10570-010-9405-y>>. Acesso em: 03 abr. 2015.

SHELTAMI, R.M.; KARGARZADEH, H.; ABDULLAH, I. Effects of silane surface treatment of cellulose nanocrystals on the tensile properties of cellulose-polyvinyl chloride nanocomposite. **Sains Malaysiana**, [S.I.], v. 44, n. 6, p. 801-810, 2015. Disponível me:

<https://www.researchgate.net/publication/281698609_Effects_of_Silane_Surface_Treatment_of_Cellulose_Nanocrystals_on_the_Tensile_Properties_of_Cellulose-Polyvinyl_Chloride_Nanocomposite>. Acesso em: 03 abr. 2015.

SREEKALA. M.S.; KUMARAN, M.G.; JOSEPH, S.; JACOB, M.; THOMAS, S. Oil palm fiber reinforced phenol formaldehyde composites: influence of fiber surface modifications on the mechanical performance. **Applied Composite Materials**, [S.I.], v. 7, p. 295-329, 2000. Disponível me: Acesso em: 03 abr. 2015.

SU, C.; HONG, B.-Y.; TSENG, C.-M. Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide. **Catalysis Today**, [S.I.], v. 96, n. 3, p. 119-126, 2004. Disponível me: <<https://link.springer.com/article/10.1023/A:1026534006291>>. Acesso em: 03 abr. 2015.

SUNADA, K.; KIKUCHI, Y.; HASHIMOTO, K.; FUJISHIMA, A. Bactericidal and detoxification effects of TiO₂ thin film photocatalysts. **Environmental Science &**

Technology, [S.l.], v. 32, n. 5, p. 726-728, 1998. Disponível em:
<<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es970860o>>. Acesso em: 03 abr. 2015.

ŠTURCOVÁ, A.; DAVIES, G.R.; EICHHRN, S.J. Elastic modulus and stress-transfer properties of tunicate cellulose whiskers. **Biomacromolecules**, New York, v.6, n. 2, p. 1055-1061, 2005. Disponível em:
<<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bm049291k>>. Acesso em: 03 abr. 2015.

ŠUTÝ, Š.; PETRILAKOVA, K.; KATUŠČÁK, S.; KIRSCHNEROVÁ, S.; JABLONSKÝ, M.; Vizarova, K.; VRŠKA, M. Change in the capability of cellulose fibres to retain water during thermally accelerated ageing of paper. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 46, n. 9-10, p. 631-635 2012. Disponível em:
<[http://www.cellulosechemtechnol.ro/pdf/CCT46,9-10\(2012\)/p.631-635.pdf](http://www.cellulosechemtechnol.ro/pdf/CCT46,9-10(2012)/p.631-635.pdf)>. Acesso em 26 set. 2016.

SVENSON, D.R. JAMEEL, H.; CHANG, H.M.; KADLA, J.F. Inorganic reactions in chlorine dioxide bleaching of softwood kraft pulp. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 26, n. 3, p. 201-213, 2006. Disponível em:<
<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/02773810601023255?journalCode=lwct20>>. Acesso em 26 jan. 2017.

TARVO, V. Modeling chlorine dioxide bleaching of chemical pulp. In: **Chemical Engineering Report Series**. Espoo: Yliopiston teknillinen korkeakoulu, 2010 n. 55. Disponível em:
<<http://lib.tkk.fi/Diss/2010/isbn9789526031927/isbn9789526031927.pdf>>. Acesso em 26 Jan 2017.

THEIVASANTHI, T.; ALAGAR, M. Titanium dioxide (TiO₂) Nanoparticles XRD Analyses: An Insight. **arXiv preprint arXiv:1307.1091**, 2013. Disponível em:
<<https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1307/1307.1091.pdf>>. Acesso em 26 Jan 2017.

TINGAUT, P.; EYHOLZER, C.; ZIMMERMANN, T. Functional Polymer Nanocomposite Materials from Microfibrillated Cellulose. In: **Advances in Nanocomposite Technology**. 2011. p. 319-334. Disponível em:
<<https://www.intechopen.com/books/advances-in-nanocomposite-technology/functional-polymer-nanocomposite-materials-from-microfibrillated-cellulose>>. Acesso em 26 Jan 2017.

TONOLI, G.H.D.; TEIXEIRA, E.M.; CORRÊA, A.C.; MARCONCINI, J. M.; CAIXETA, L.A. PEREIRA-DA-SILVA, M.A.; MATTOSO, L.H.C. Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus Kraft pulp: Preparation and properties. **Carbohydrate Polymers**,

Amsterdam, v.89, n. 1, p. 80–88, 2012. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861712001890>>. Acesso em 26 Jan 2017.

UDDIN, M.J.; CESANO F.; BONINO, F.; BORDIGA S.; SPOTO, G.; SCARANO, D.; ZECCHINA, A. Photoactive TiO₂ films on cellulose fibres: synthesis and characterization. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 189, n. 2-3, p. 286-294, 2007. Disponível em: Acesso em 26 Jan 2017.

VÁZQUEZ, N.A.R.; GARCÍA, T. L. Spectroscopy Analysis of Chemical Modification of Cellulose Fibers. **Journal of the Mexican Chemical Society**, [S.l.], v. 54, n. 4, p. 192-197, 2010. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603007001025>>. Acesso em 26 Jan 2017.

VISAKH, P.M.; THOMAS, S.; OKSMAN, K.; MATHEW, A.P. Crosslinked natural rubber nanocomposites reinforced with cellulose whiskers isolated bamboo waste: Processing and mechanical/thermal properties. **Composites: Part A**, Amsterdam, v. 43, n.4, p. 735- 741, 2012. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X11004209>>. Acesso em 26 Jan 2017.

WANG, B.; SAIN, M.; OKSMAN, K. Study of structural morphology of hemp fiber from the micro to the nanoscale. **Applied Composite Materials** [S.l.], v. 14, n. 2, p. 89, 2007. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10443-006-9032-9>>. Acesso em 26 Jan 2017.

WANG, S.; CHENG, Q. A Novel Process to isolate Fibrils from Cellulose Fibers by High-Intensity Ultrasonication, Part 1: Process Optimization. **Journal of Applied Science**, Weinhein, v. 113, n.2, p. 1270-1275, 2009. Disponível em:
<<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.30072/full>>. Acesso em 04 mar. 2016.

WEYENBERG, I.V.; TRUONG, B.; VANGRIMDE, B.; VERPOEST, I. Improving the properties of UD flax fibre reinforced composites by applying an alkaline fibre treatment. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [S.l.], v. 37, n. 9, p. 1368 – 1376, 2006. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X05003428>>. Acesso em 04 mar. 2016.

WONG, K. J.; YOUSIF, B. F.; LOW, K. O. The effects of alkali treatment on the interfacial adhesion of bamboo fibres. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials Design and Applications**, [S.l.]: SAGE, v. 224, n. 3, p. 139-148, 2010. Disponível em:

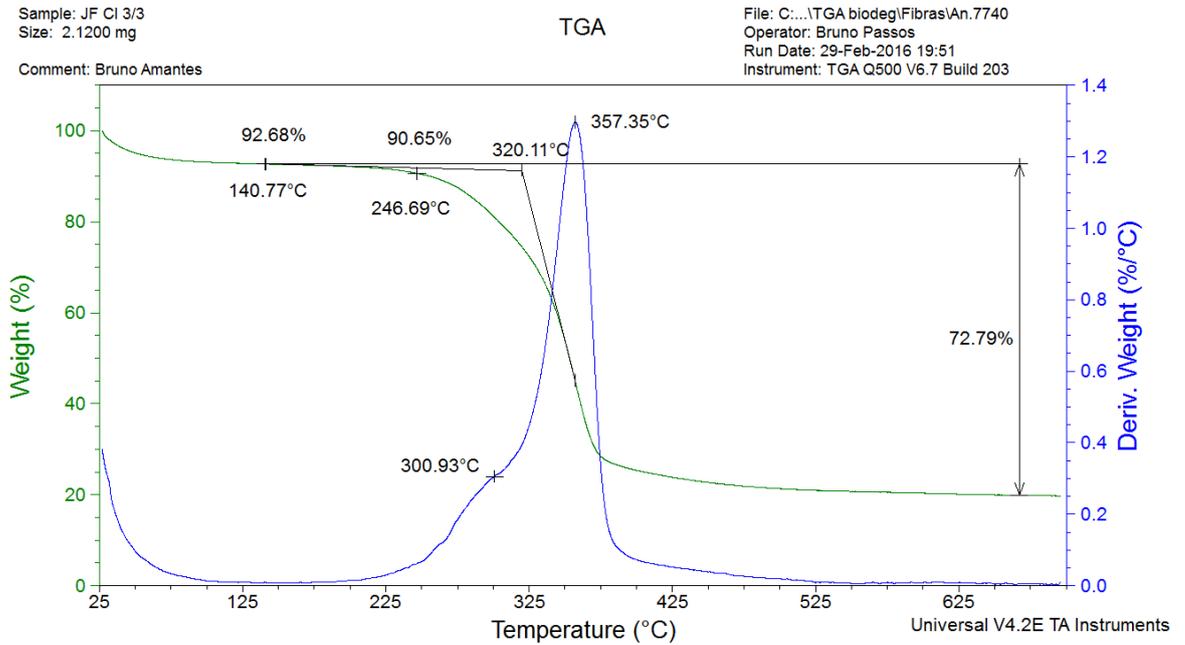
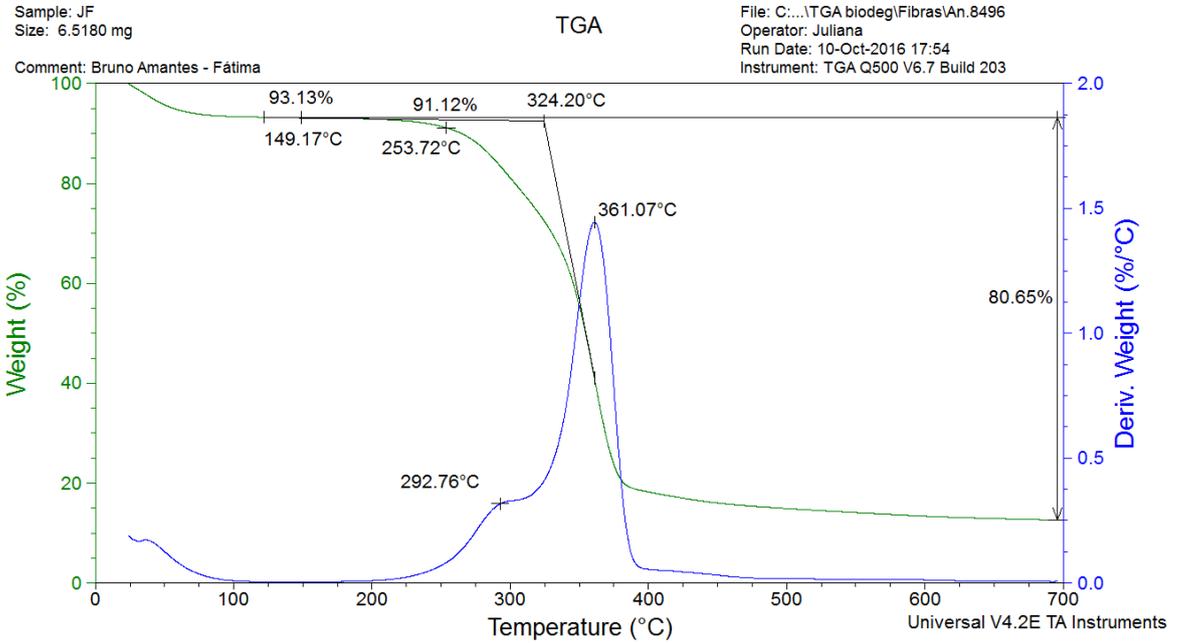
<<http://journals.sagepub.com/doi/pdf/10.1243/14644207JMDA304>>. Acesso em 04 mar. 2016.

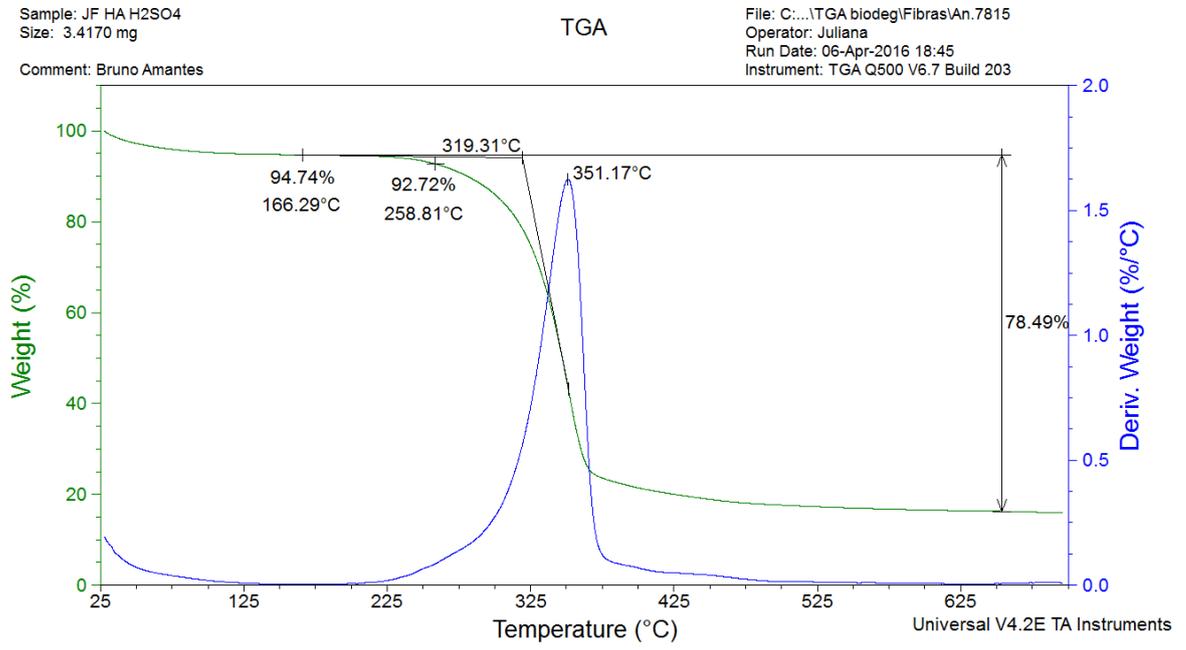
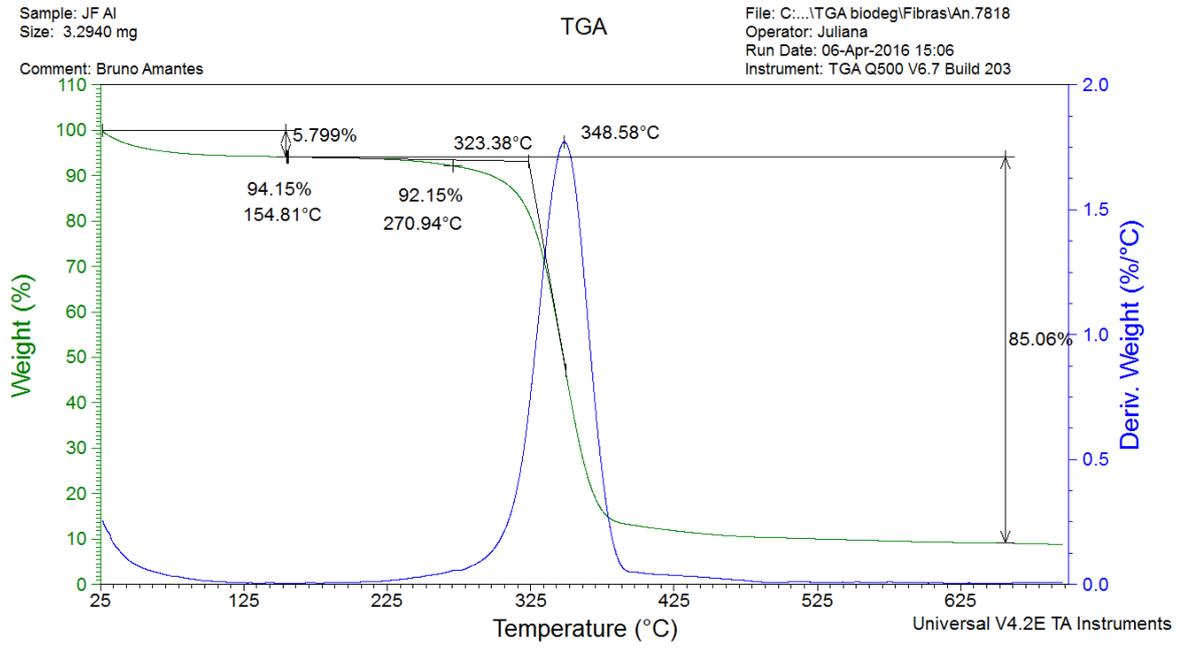
XIE, Y.; HILL, C.A.S.; XIAO, Z.; MILITZ, H.; MAI, C. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: **A review. Composites: Part A**, [S.l.], v. 41, p. 806-819, 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X10000850>>. Acesso em 04 mar. 2016.

ZHANG, J.; WILKIE, C.A. Preparation and flammability properties of polyethyleneclay nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 80, p.163-169, 2003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391002003981>>. Acesso em 04 mar. 2016.

ZEITLER, V.A.; BROWN, C.A. The Infrared Spectra of Some Ti-O-Si, Ti-O-Ti and Si-O-Si Compounds. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 61, n. 9, p. 1174-1177, 1957. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j150555a010>>. Acesso em 04 mar. 2016.

APÊNDICE A – TERMOGRAMAS INDIVIDUAIS DAS FIBRAS DE CELULOSE

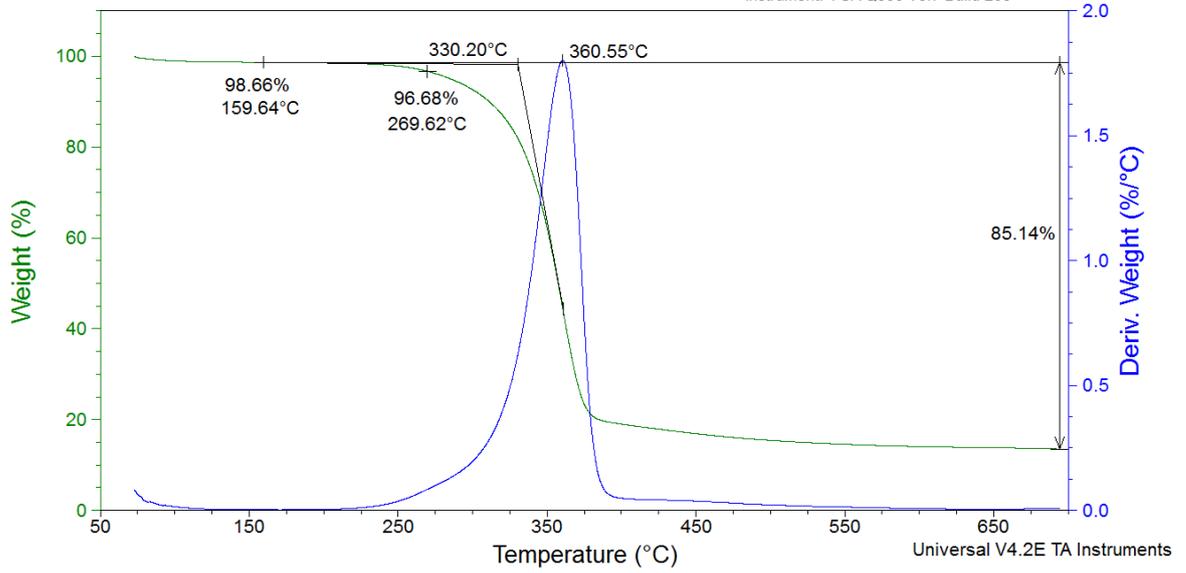




Sample: TI
Size: 9.4430 mg

TGA

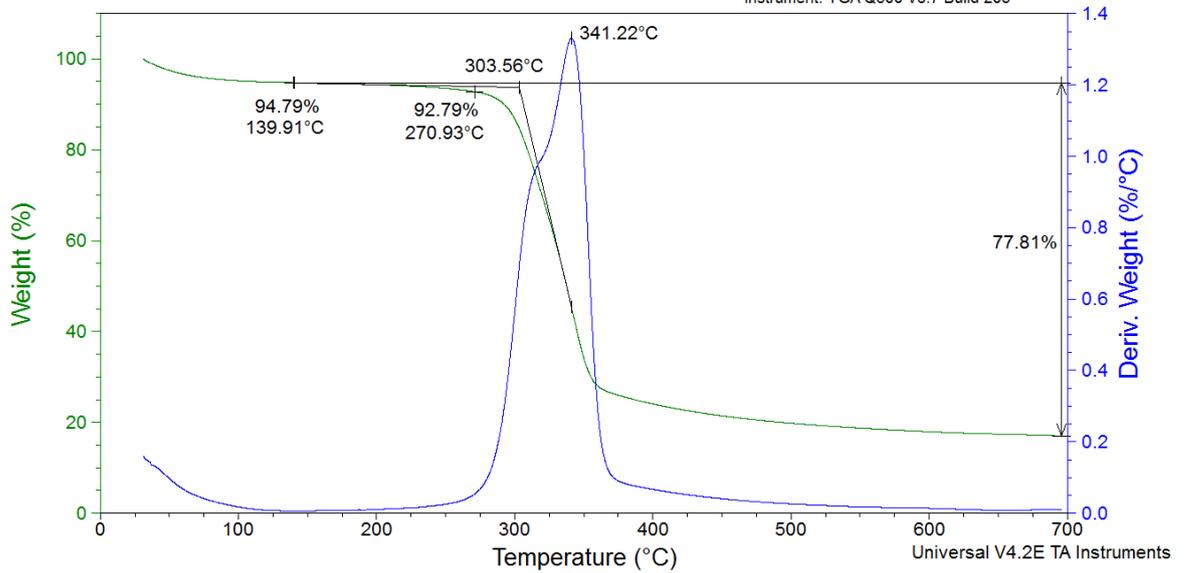
File: C:\...TGA biodeg\Fibras\An.8054
Operator: VINICIUS
Run Date: 22-Jun-2016 01:10
Instrument: TGA Q500 V6.7 Build 203



Sample: JF APTS3
Size: 9.9800 mg

TGA

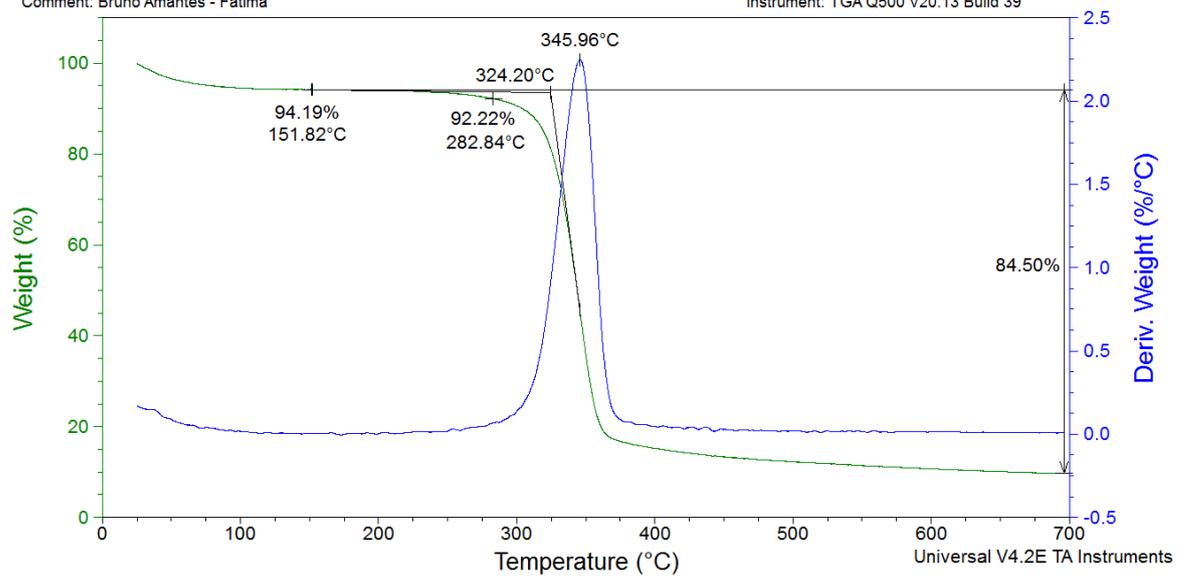
File: C:\...TGA biodeg\Fibras\An.8055
Operator: VINICIUS
Run Date: 22-Jun-2016 02:55
Instrument: TGA Q500 V6.7 Build 203



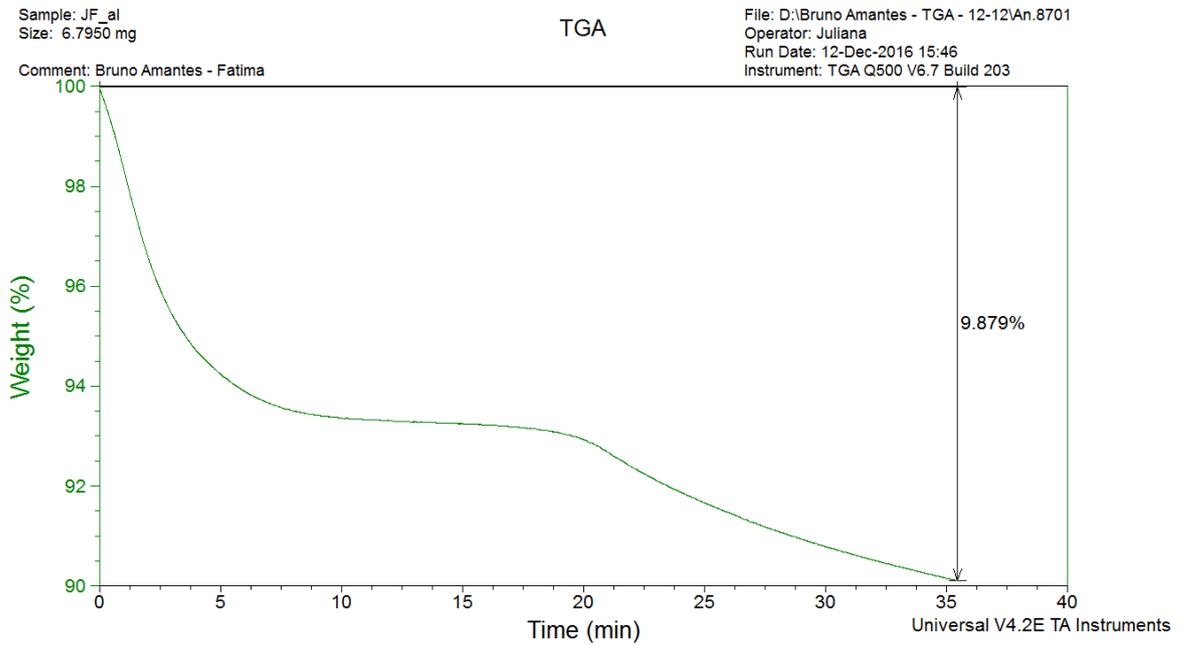
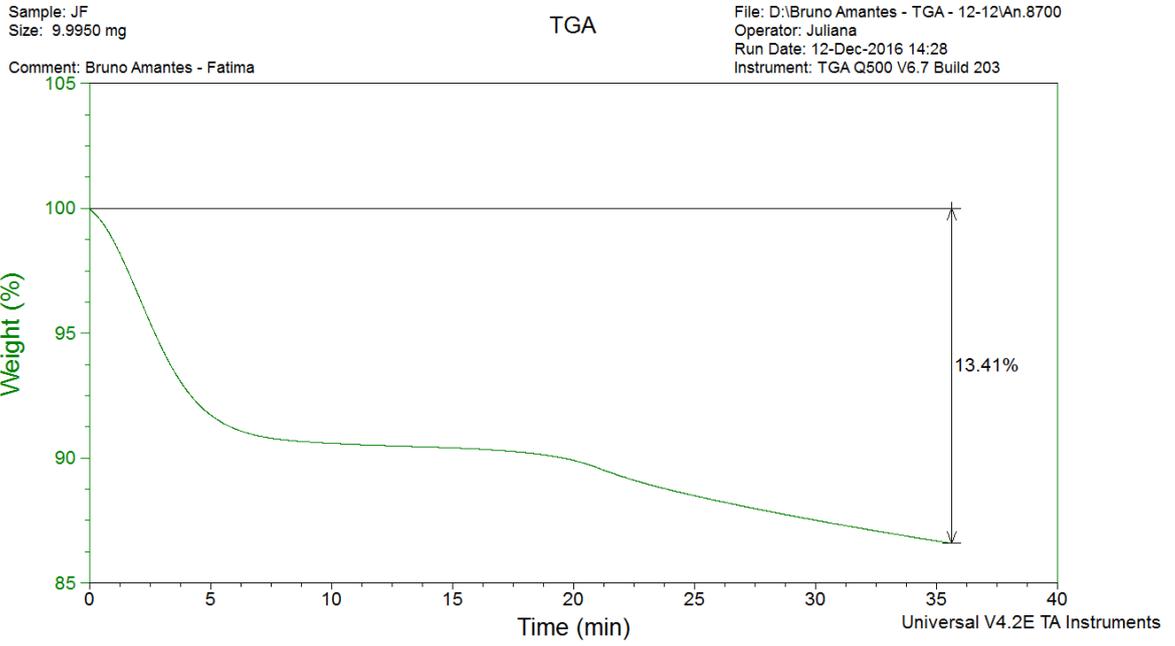
Sample: ti+APTS
Size: 5.7950 mg
Method: Ramp
Comment: Bruno Amantes - Fátima

TGA

File: C:\...TGA biodeg\Fibras\An.2220
Operator: Juliana
Run Date: 03-Aug-2016 12:46
Instrument: TGA Q500 V20.13 Build 39



APÊNDICE B – TERMOGRAMAS INDIVIDUAIS DAS ISOTERMAS

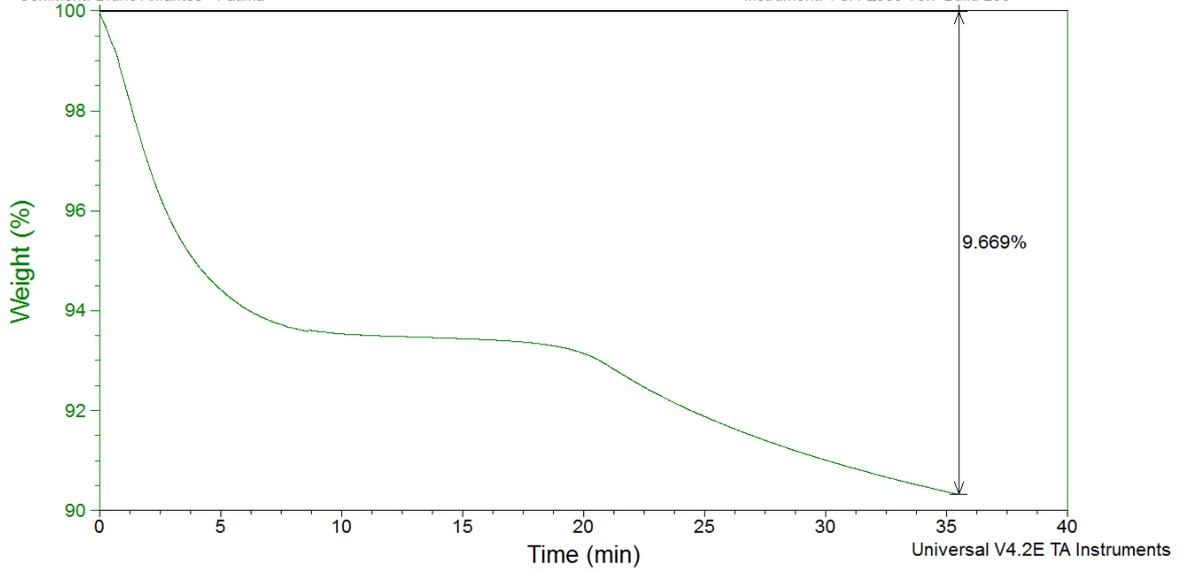


Sample: JF_ha
Size: 8.0500 mg

TGA

File: D:\Bruno Amantes - TGA - 12-12\An.8702
Operator: Juliana
Run Date: 12-Dec-2016 17:03
Instrument: TGA Q500 V6.7 Build 203

Comment: Bruno Amantes - Fatima

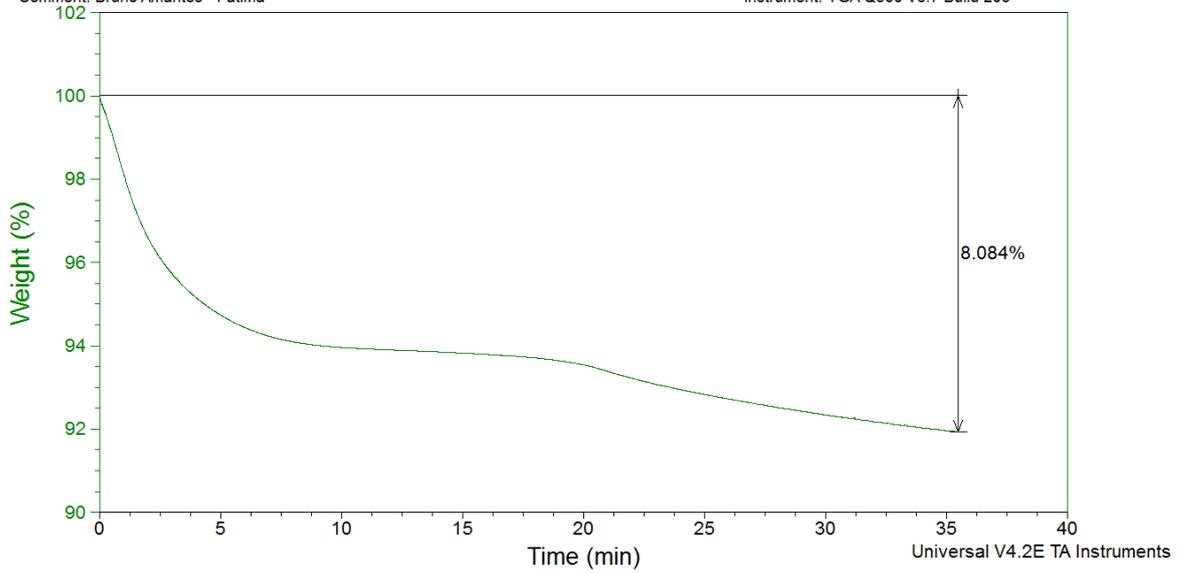


Sample: JF_Tl
Size: 4.4330 mg

TGA

File: D:\Bruno Amantes - TGA - 12-12\An.8704
Operator: Juliana
Run Date: 12-Dec-2016 19:39
Instrument: TGA Q500 V6.7 Build 203

Comment: Bruno Amantes - Fatima

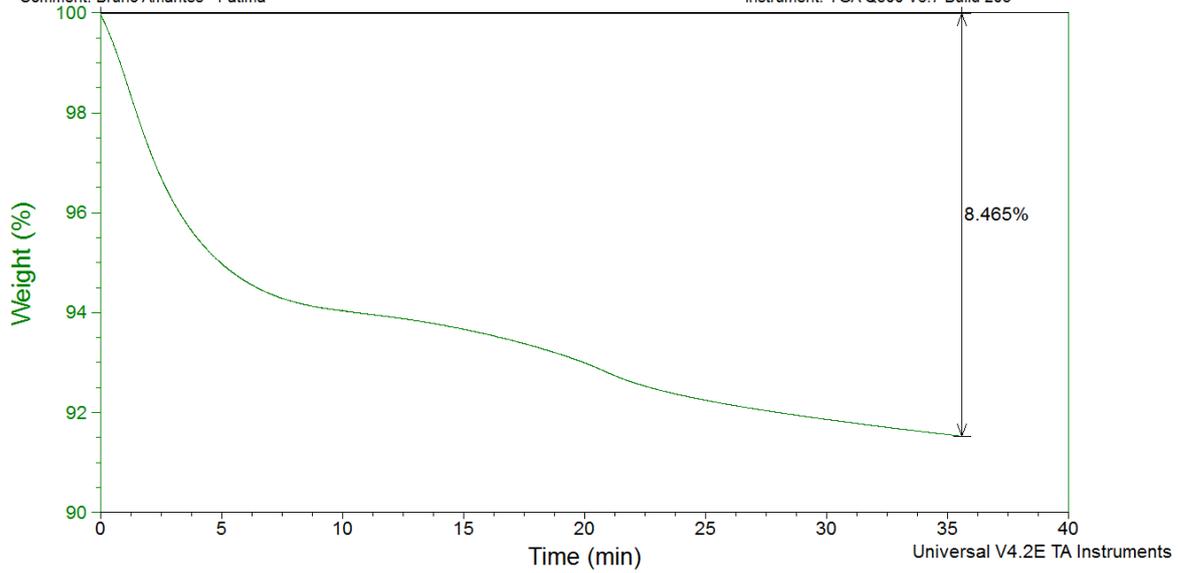


Sample: JF_APTMS
Size: 7.1000 mg

TGA

File: D:\Bruno Amantes - TGA - 12-12\An.8703
Operator: Juliana
Run Date: 12-Dec-2016 18:21
Instrument: TGA Q500 V6.7 Build 203

Comment: Bruno Amantes - Fatima



Sample: JF_Ti + APTMS
Size: 9.1460 mg

TGA

File: D:\Bruno Amantes - TGA - 12-12\An.8705
Operator: Juliana
Run Date: 12-Dec-2016 20:56
Instrument: TGA Q500 V6.7 Build 203

Comment: Bruno Amantes - Fatima

