

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

ELISA BARBOSA DE BRITO

**COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO REFORÇADOS COM FIBRA DE  
TORTA DE CAFÉ VERDE EXPLODIDA A VAPOR D'ÁGUA**

Rio de Janeiro

2018

ELISA BARBOSA DE BRITO

**COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO REFORÇADOS COM FIBRA DE  
TORTA DE CAFÉ VERDE EXPLODIDA A VAPOR**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dra. Maria de Fátima Vieira Marques

Co-orientadora: Prof<sup>a</sup> Dra. Suellem Barbosa Cordeiro

Rio de Janeiro

2018

## CIP - Catalogação na Publicação

B862c Brito, Elisa Barbosa de  
Compósitos de Polipropileno reforçados com fibra  
de torta de café verde explodida a vapor d'água /  
Elisa Barbosa de Brito. -- Rio de Janeiro, 2018.  
172 f.

Orientadora: Maria de Fátima Vieira Marques.  
Coorientadora: Suellem Barbosa Cordeiro.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do  
Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas  
Professora Eloisa Mano, Programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Tecnologia de Polímeros, 2018.

1. Explosão de vapor. 2. Torta de café verde. 3.  
Material lignocelulósico. 4. Resíduo do café verde.  
5. Compósitos. I. Marques, Maria de Fátima Vieira,  
orient. II. Cordeiro, Suellem Barbosa, coorient.  
III. Título.

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

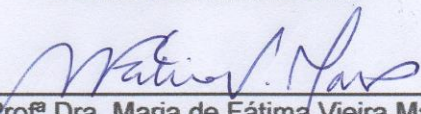
ELISA BARBOSA DE BRITO


**COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO REFORÇADOS COM FIBRA DE  
TORTA DE CAFÉ VERDE EXPLODIDA A VAPOR D'ÁGUA**

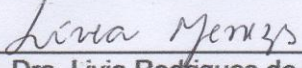
Aprovada em: 19 de julho de 2018.

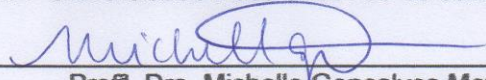
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

**BANCA EXAMINADORA**

  
Orientadora Prof<sup>ª</sup> Dra. Maria de Fátima Vieira Marques  
IMA – Universidade Federal do Rio de Janeiro

  
Prof. Dr. Marcos Lopes Dias  
IMA- Universidade Federal do Rio de Janeiro

  
Prof<sup>ª</sup>. Dra. Livia Rodrigues de Menezes  
IMA- Universidade Federal do Rio de Janeiro

  
Prof<sup>ª</sup>. Dra. Michelle Gonçalves Mothé  
EQ-Universidade Federal do Rio de Janeiro

Dedico este trabalho aos meus pais, Ailton Braga de Brito e Célia Regina Barbosa de Brito, por me fazerem acreditar nos meus sonhos e pelo incentivo concedido a mim durante todo o meu processo de ensino.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus primeiramente por ter me permitido chegar até aqui e não ter me desamparado.

Agradeço aos meus orientadores, professora Maria de Fátima Vieira Marques e professora Suellem Barbosa Cordeiro por terem me auxiliado nesse trabalho, por terem acreditado no meu potencial para a realização do mesmo e por todos os conselhos e orientações.

À minha mãe, Célia Regina Barbosa, por sempre acreditar em mim, quando eu me julgava incapaz, pelas orações dedicadas, pelas lágrimas compartilhadas no momento em que o desespero me tomava conta e pelo amor e cuidado que me dedicas.

Ao meu pai, Ailton Braga, que mesmo com certa dificuldade, sempre lutou e trabalhou para que eu tivesse uma boa educação e que tivesse ousadia para conquistar meus sonhos.

À minha irmã, Alice Barbosa, pelas conversas, pelo apoio em todo esse percurso, pelas palavras de incentivo e por estar presente em todas as minhas conquistas.

Ao meu namorado Felipe Junior, por ser uns dos grandes incentivadores da minha carreira acadêmica.

Ao aluno de Iniciação Científica, Lucas Tienne, pelo empenho dedicado à pesquisa do grupo de explosão de vapor e por todo auxílio realizado para a elaboração do presente trabalho.

Agradeço aos meus colegas do laboratório J-122 que trilharam comigo esse tempo de aprendizado que foi a pós-graduação e o tornaram prazeroso me fazendo crescer a cada conquista realizada, em especial aos amigos que fiz ao longo do período do mestrado, dentre eles, Taihana Parente, Fábio Jorge, que me deram suporte emocional e foram meus confidentes durante a pesquisa, Rafaella Lima, Naiara Pirahi, Vinícius Aguiar e Igor Tenório, Mônica Senra, Laís Albuquerque e Ludmilla por todos os momentos compartilhados e o incentivo concedido.

Aos amigos Thamiris Cid, Talita Gonzaga, Letícia Aires e Joaquim Vinícius, que a graduação me presenteou e que estiveram ao meu lado em todo o decorrer da trajetória do mestrado.

Ao grupo de explosão de vapor, pelas trocas de ideias quanto ao trabalho experimental, agregando conhecimentos múltiplos e que auxiliaram na escrita do trabalho.

Agradeço a todos os membros da banca, pela boa vontade em participar da avaliação deste trabalho.

Agradeço à técnica de Microscopia, Antonieta –Centro de Tecnologia Mineral- UFRJ, a todos do laboratório do Núcleo de Desenvolvimento de Processos e Análises Químicas em Tempo Real (NQTR-IQ/UFRJ), à técnica Cristiane de Souza Cardoso (IQ/UFRJ) e ao mestrando Cléverson Gabriel pela ajuda com análises. Aos pós-doutorandos Livia Menezes e Jorge Chimanowsky pelo auxílio com equipamentos e reagentes essenciais à pesquisa.

Por fim, a Associação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de mestrado.

“Descobrir consiste em olhar para o que todo  
mundo está vendo e pensar uma coisa  
diferente”  
Roger Von Oech



## RESUMO

O processo de explosão a vapor é um pré-tratamento realizado em fibras naturais que tem por função desagregar os componentes celulósicos da fibra através da combinação da ação química e mecânica (vapor d'água sob pressão, seguido de uma súbita descompressão pode resultar no rompimento da estrutura lignocelulósica). Este processo acoplado a outros tratamentos resulta em elevados teores de nanofibras de celulose, o que é de interesse para o desenvolvimento de nanocompósitos. No presente trabalho foram estudadas metodologias para a obtenção de nanofibras de celulose advindas da torta de café verde (TCV), um resíduo da indústria cafeeira para seu emprego no desenvolvimento de compósitos de polipropileno, objetivando a aplicação em indústria automobilística. Foram realizados seis métodos de explosão de vapor d'água, em que foram modificados parâmetros tais como volume de água no reator, temperatura, pressão e modificação superficial (acetilação), tendo-se observado que as fibras obtidas possuíam diâmetros menores que a fibra sem tratamento. Através da análise termogravimétrica das fibras após explosão de vapor, concluiu-se que o processo propiciou o aumento da estabilidade térmica. Por análise de espectroscopia de infravermelho foi possível observar que houve a extração de parte dos componentes amorfos, à medida que as condições do método foram mais severas. Por meio da difração de raios X pode-se notar que a cristalinidade da fibra após o processo de explosão teve um ligeiro aumento, indicando a exposição das microfibrilas de celulose, confirmado pela análise de calorimetria exploratória diferencial e constatado pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura. Após extrusão da fibra em matriz de polipropileno (PP) produzindo compósitos de PP e fibras de TCV explodidas a vapor, observou-se um aumento na estabilidade térmica dos materiais, além de um aumento na cristalinidade em boa parte dos compósitos, associado a presença de regiões com fibras nanométricas. Dentre as amostras que revelaram melhorias, destaca-se a amostra PP2TCVE2A que possui módulo de armazenamento cerca de 11% maior que a amostra de referência.

**Palavras-chave:** Material lignocelulósico. Resíduo do Café Verde. Explosão de Vapor. Compósitos

## ABSTRACT

The steam explosion process is a pretreatment carried out on natural fibers whose function is to disintegrate the cellulosic components of the fiber through the combination of chemical and mechanical action (water vapor under pressure, followed by a sudden decompression can result in the rupture of the lignocellulosic structure). This process coupled with other treatments results in high contents of cellulose nanofibers, which is of interest for the development of nanocomposites. In the present work, methodologies were studied to obtain cellulose nanofibers from green coffee cake (TCV), a residue of the coffee industry for its use in the development of polypropylene composites, aiming the application in the automobile industry. Six methods of water vapor explosion were carried out, in which parameters such as water volume in the reactor, temperature, pressure and surface modification (acetylation) were modified, and the obtained fibers had smaller diameters than fiber without treatment. By means of the thermogravimetric analysis of the fibers after the steam explosion, it was concluded that the process gave rise to the thermal stability. By infrared spectroscopy analysis it was possible to observe that some of the amorphous components were extracted as the conditions of the method were more severe. By means of the X-ray diffraction it can be noticed that the fiber crystallinity after the explosion process showed a slight increase, indicating the exposure of the cellulose microfibrils, confirmed by the analysis of differential scanning calorimetry and verified by scanning electron microscopy. After extrusion of the polypropylene (PP) matrix fiber producing PP composites and steam-blown TCV fibers, an increase in the thermal stability of the materials was observed, as well as an increase in the crystallinity in many of the composites, associated with the presence of regions with nanoscale fibers. Among the samples that revealed improvements, we highlight the sample PP2TCVE2A that has a storage module about 11% higher than the reference sample.

**Keywords:** Lignocellulosic material. Green Coffee Waste. Steam Explosion. Composites

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Tipos de fibras vegetais e classificação quanto à extração da planta	25
Figura 2: Componentes principais de fibras lignocelulósicas .....	25
Figura 3: Estrutura da celobiose, unidade repetitiva da celulose. ....	26
Figura 4: Representação esquemática da estrutura da hemicelulose. ....	26
Figura 5: Ilustração da arquitetura da parede celular vegetal. ....	27
Figura 6: Representação estrutural da lignina.....	27
Figura 7: Representação de uma fibra celular.....	28
Figura 8: Material lignocelulósico obtido após diferentes tratamentos do material purificado. Imagens de TEM de (a) nanofibra e (b) nanocristais de celulose provenientes de folhas de eucalipto. ....	30
Figura 9: Extração do óleo de café verde por meio de extração a frio. ....	31
Figura 10: Café verde e a Torta de café verde.....	32
Figura 11: Esquema que representa o que acontece no reator com a explosão de vapor .....	33
Figura 12: Reator de explosão de vapor e seus componentes .....	35
Figura 13: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de (a) fibras de PALF brutas, (b) fibras de PALF explodidas a vapor e (c) fibras de PALF branqueadas .....	40
Figura 14: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de (a) PALF bruta e (b) PALF explodida a vapor.....	41
Figura 15: Imagens obtidas por: (a) ESEM de nanofibras individualizadas, (b) microscopia de força atômica das nanofibras de celulose de PALF, c) ESEM de fibra PALF tratada com ácido.....	41
Figura 16: Imagens obtidas por SEM de fibras das folhas da bananeira: brutas (A), explodidas de vapor (B), branqueadas, (C) após tratamento ácido (D).....	44
Figura 17: Curvas termogravimétricas das fibras das folhas da bananeira bruta e tratadas (A) TG, (B) DTG .....	45
Figura 18: Difractogramas de raios X da fibra da folha de bananeira (a) e da fibra da folha do abacaxi (b).....	47
Figura 19: Principais tipos de compósitos .....	50

Figura 20: Esquema que descreve o processo de explosão de vapor d'água a 120°C e 1 bar. ....	61
Figura 21: Corpos de prova de polipropileno (PP01IRG) e compósitos com fibras de TCV sem tratamento e tratadas em diferentes processos de explosão de vapor d'água (PP5TCV, PP5TCV-AP, PP5TCV-AP_2, PP5TCV-AAc, PP5TCV-AAc_Exp, PP5TCVE2A, PP5TCVE2AAc), da esquerda para a direita, para análise de DMA. ....	67
Figura 22: Corpos de prova de polipropileno (PP01IRG) e compósitos com fibras de TCV sem tratamento e tratadas em diferentes processos de explosão de vapor d'água (PP5TCV, PP5TCV-AP, PP5TCV-AP_2, PP5TCV-AAc, PP5TCV-AAc_Exp, PP5TCVE2A, PP5TCVE2AAc), respectivamente, para análise de tração. ....	67
Figura 23: Corpos de prova de compósitos com 2% de fibras de TCV sem tratamento (PP2TCV) e tratadas em diferentes processos de explosão de vapor d'água (PP2TCV-AP, PP2TCV-AP_2, PP2TCV-AAc, PP2TCV-AAc_Exp, PP2TCVE2A, PP2TCVE2AAc, PP2TCVAAC_U, PP2TCV-AAC_EXP, PP2MA-AP, PP2MA-E2A) e compósito com 5% de fibra de TCV explodida a 2 bar e extrusada à uma velocidade de rotação de 120 rpm (PP5E2A120), respectivamente, para análise de tração. ....	68
Figura 24: Análise termogravimétrica (TG/DTG) da amostra de torta de café verde .....	69
Figura 25: Difratoograma de raios X da amostra de torta de café verde.....	70
Figura 26: Imagens de SEM das amostras de torta de café verde (TCV). Aumentos nominais de (A) 4100x, (B) 9400x, (C) 6100x e (D) 19500x, respectivamente. ....	71
Figura 27: Espectro de FTIR da fibra de TCV. ....	72
Figura 28: Análise termogravimétrica (TG/DTG) das amostras de torta de café verde em diferentes ciclos de explosão: amostras (A) TCV-AP, (B) TCV-AP_2 (C) das explosões acetiladas (D) TCVE2A (E) TCVE2AAc.....	74
Figura 29: Difratoogramas de raios X das amostras de torta de café verde em diferentes ciclos de explosão. Amostras (a) TCV-AP; (b) TCV-AP_2; (c) de TCV acetiladas; (d) TCVE2A; (e) TCVE2AAC.....	80
Figura 30: Imagens de SEM das amostras de torta de café verde original e explodidas a vapor, (A) TCV, (B) TCV-AP (5º ciclo), (C) TCV-AP_2 (3º ciclo),	

(D) TCV-AAC, (E) TCV-AAC\_EXP, (F) TCVE2A (5º ciclo) e (G) TCVE2AAC (6º ciclo) ..... 84

Figura 31: Espectros de FTIR das fibras de Torta de Café Verde explodida a vapor, amostras (A) TCV-AP, (B) TCV-AP\_2, (C) acetiladas (D) TCVE2A e (E) TCVE2AAC ..... 87

Figura 32: (a) Análise Termogravimétrica dos compósitos (a) com 5% de fibras de TCV em diferentes processos de explosão de vapor d'água (b) Detalhes das curvas apresentadas – ajuste do eixo x de 250 a 550 °C. (c) com 2% de fibras de TCV em diferentes processos de explosão de vapor d'água. (d) Detalhes das curvas dos compósitos de 2% de fibra (e) com 2% de fibra de TCV acetiladas em 2 processos de explosão e ultraturrax (f) Detalhes das curvas das amostras TCV-AAC\_U e TCV-AAC\_EXP\_U (g) Comparação das curvas de amostras com 5% de fibra extrusadas a 180 °C 60 rpm e amostra com 5% extrusada a 180 °C 120 rpm (h) Detalhes das curvas dos compósitos de 5%. 93

Figura 33: Módulo de Armazenamento dos compósitos com (a) 2% de fibras (b) 5% de fibras de TCV em diferentes métodos de explosão e (c) 5% de fibras de TCV extrusada com 120 rpm..... 99

Figura 34: Módulo de perda dos compósitos de (a) 2% de fibras (b) 5% de fibras de TCV em diferentes métodos de explosão e (c) 5% de fibras de TCV extrusada com 120 rpm..... 101

Figura 35: Tan Delta dos compósitos de (a) 2% de fibras (b) 5% de fibras de TCV em diferentes métodos de explosão e (c) 5% de fibras de TCV extrusada com 120 rpm. .... 103

Figura 36: Curvas do Módulo de armazenamento, módulo de perda e tan delta dos compósitos com 2% de fibra acetiladas e que passaram pelo ultraturrax. .... 105

Figura 37: Difrátogramas dos compósitos (a) com 2% de TCV, (b) com 2% de TCV acetiladas e tratadas em Ultraturrax, (c) com 5% de fibras de TCV e (d) com 5% de fibras de TCV processada em extrusora com 120 rpm. .... 107

Figura 38: Micrografias eletrônicas de varredura das amostras de compósitos – (a) amostra referência, PP01IRG (b) PP2TCV e (c) PP5TCV (d) PP2TCV-AP (e) PP5TCV-AP (f) PP2TCV-AP\_2 (g) PP5TCV-AP\_2 (h) PP2TCV-AAc (i) PP5TCV-AAc (j) PP2TCV-AAc\_Exp (k) PP5TCV-AAc\_Exp (l) PP2TCVE2A (m)

PP5E2A (n) PP2TCVE2AAc (o) PP5TCVE2AAc (p) PP2TCV-AAc_U (q) PP2TCV-AAc_Exp_U (r) PP5E2A120.....	111
Figura 39: (A) Curvas de tensão x deformação dos compósitos com 2% e (B) com 5% de fibra de TCV .....	116
Figura 40: (a) Análise Termogravimétrica dos compósitos de PP com fibras em diferentes processos de explosão de vapor d'água com compatibilizante (b) Detalhes das curvas apresentadas – ajuste do eixo x de 250 a 550°C.....	119
Figura 41: Módulo de Armazenamento dos compósitos com 2% de fibra e 1% de PP maleatado.....	122
Figura 42: Mecanismo de acoplamento do PP maleatado com fibras celulósicas .....	122
Figura 43: Módulo de Perda dos compósitos com 2% de fibra e 1% de PP maleatado.....	123
Figura 44: Tan Delta dos compósitos com 2% de fibra e 1% de PP maleatado .....	123
Figura 45: Difratoograma dos compósitos com 2% de fibra e compatibilizante	125
Figura 46: Micrografias eletrônicas de varredura das amostras (a) padrão (PP01IRG), (b) PP2MA-AP e (c) PP2MA-E2A .....	126
Figura 47: Curvas de tensão-deformação dos compósitos de polipropileno com 2% de fibra de TCV e compatibilizante .....	128

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Teores dos biopolímeros da Torta de Café Verde.....	32
Tabela 2: Composição química nos diferentes estágios da fibra da folha do abacaxi.....	38
Tabela 3: Constituintes das fibras nos diferentes estágios de tratamento .....	39
Tabela 4: Propriedades físicas da fibra das folhas da bananeira.....	42
Tabela 5: Composição química da fibra das folhas da bananeira bruta, explodida a vapor e branqueada.....	43
Tabela 6: Comportamento térmico das fibras das folhas da bananeira não tratadas e tratadas. ....	46
Tabela 7: Índice de cristalinidade das fibras .....	48
Tabela 8: Principais vantagens das fibras naturais quando comparada às fibras de vidro .....	51
Tabela 9: Propriedades de controle e típicas do Polipropileno HP 550R .....	53
Tabela 10: Descrição das amostras de fibras de torta de café verde submetidas à explosão de vapor .....	64
Tabela 11: Descrição dos compósitos de PP preparados com 2 e 5% de TCV por extrusão (todos os compósitos também foram preparados com 0,1% m/m de Irganox 1076) .....	66
Tabela 12: Dados retirados do gráfico de TG/DTG da fibra de TCV .....	69
Tabela 13: Bandas características de absorção na fibra de torta de café verde (TCV).....	73
Tabela 14: Dados relativos às curvas de TG e DTG dos ciclos de explosão de vapor de todas as amostras de fibras. ....	77
Tabela 15: Resultados retirados dos difratogramas gerados .....	83
Tabela 16: Bandas características de absorção na fibra de torta de café verde em diferentes métodos de explosão de vapor.....	91
Tabela 17: Dados relativos às curvas de TG e DTG dos compósitos .....	97
Tabela 18: Dados retirados das curvas de DMA .....	106
Tabela 19: Resultados retirados do difratograma gerado das amostras dos compósitos .....	110

Tabela 20: Temperaturas de cristalização ( $T_c$ ), de fusão ( $T_m$ ) e grau de cristalinidade ( $X_c$ ) da amostra padrão (PP01IRG) e dos compósitos de polipropileno com fibras de TCV .....	115
Tabela 21: Dados do ensaio de tração dos compósitos.....	118
Tabela 22: Dados relativos às curvas de TG e DTG dos compósitos com compatibilizante.....	121
Tabela 23: Dados retirados das curvas de DMA dos compósitos com compatibilizante.....	124
Tabela 24: Resultados retirados do difratograma gerado das amostras dos compósitos .....	125
Tabela 25: Temperaturas de cristalização ( $T_c$ ), de fusão ( $T_m$ ) e grau de cristalinidade ( $X_c$ ) da amostra padrão (PP01IRG) e dos compósitos com compatibilizante.....	127
Tabela 26: Dados do ensaio de tração dos compósitos com compatibilizante .....	128



## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>20</b>
<b>2.</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>24</b>
2.1	FIBRAS NATURAIS .....	24
2.2	NANOCELULOSE E PROCESSOS DE OBTENÇÃO .....	28
2.3	TORTA DE CAFÉ VERDE .....	30
2.4	EXPLOSÃO DE VAPOR .....	32
<b>2.4.1</b>	<b>Explosão de vapor das fibras lignocelulósicas advindas de resíduos agroindustriais.....</b>	<b>35</b>
<b>2.4.2</b>	<b>Isolamento de nanocelulose a partir de PALF, juta e folha de bananeira 36</b>	
2.5	COMPÓSITOS POLIMÉRICOS .....	49
2.6	MATRIZ POLIMÉRICA .....	52
<b>3.</b>	<b>OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA .....</b>	<b>54</b>
3.1	OBJETIVO GERAL .....	54
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	54
3.3	JUSTIFICATIVA .....	55
<b>4.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>56</b>
4.1	MATERIAIS .....	56
4.2	EQUIPAMENTOS .....	56
4.3	MÉTODOS .....	57
<b>4.3.1</b>	<b>Preparo das amostras de fibras.....</b>	<b>57</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Caracterizações térmicas, de cristalinidade, química e morfológicas dos materiais obtidos.....</b>	<b>57</b>
4.3.2.1	Análise termogravimétrica.....	57
4.3.2.2	Difratometria de raios X.....	58
4.3.2.3	Microscopia eletrônica de varredura (SEM) .....	58
4.3.2.4	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) .....	58
<b>4.3.3</b>	<b>Caracterizações mecânicas e calorimétricas dos compósitos produzidos. 59</b>	

4.3.3.1	Análise dinâmico-mecânica.....	59
4.3.3.2	Calorimetria de varredura diferencial .....	60
4.3.3.3	Ensaio de Tração .....	60
4.4	EXPLOSÃO DE VAPOR DAS FIBRAS DA TORTA DE CAFÉ VERDE	61
4.4.1	<b>Explosão de vapor a 1 bar, 120 °C, 1/15 m/v de fibra em água (TCV-AP)</b>	<b>62</b>
4.4.2	<b>Explosão de vapor a 1 bar, 120 °C, 1/6 m/v de fibra (TCV-AP_2)</b>	<b>62</b>
4.4.3	<b>Explosão de vapor a 1 bar, 120 °C, 1/6 m/v de fibra e acetilada ao final (TCV-AAc).....</b>	<b>63</b>
4.4.4	<b>Explosão de vapor a 1 bar, 120 °C, 1/6 m/v de fibra e acetilada durante a explosão (TCV-AAc_Exp). .....</b>	<b>63</b>
4.4.5	<b>Explosão de vapor a 2 bar, 180 °C, 1/6 m/v de fibra (TCVE2A).....</b>	<b>63</b>
4.4.6	<b>Explosão de vapor a 2 bar, 180 °C, 1/6 m/v de fibra e acetilada durante a explosão (TCVE2AAC) .....</b>	<b>63</b>
4.5	PREPARO DOS COMPÓSITOS.....	65
4.5.1	<b>Aparência dos corpos de prova.....</b>	<b>67</b>
5.	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>68</b>
5.1	CARACTERIZAÇÕES DA FIBRA DE TORTA DE CAFÉ VERDE.....	68
	As amostras de fibras foram caracterizadas por análise termogravimétrica, difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e por espectroscopia no infravermelho e os resultados apresentados estão descritos nos itens a seguir. ....	68
5.1.1	<b>Análise termogravimétrica .....</b>	<b>69</b>
5.1.2	<b>Análise de difração de raios X .....</b>	<b>70</b>
5.1.3	<b>Microscopia eletrônica de varredura.....</b>	<b>71</b>
5.1.4	<b>Espectroscopia no infravermelho.....</b>	<b>72</b>
5.2	CARACTERIZAÇÕES DAS FIBRAS APÓS O PROCESSO DE EXPLOSÃO DE VAPOR .....	73
5.2.1	<b>Análise termogravimétrica .....</b>	<b>73</b>
5.2.2	<b>Análise de difração de raios X .....</b>	<b>79</b>
5.2.3	<b>Microscopia eletrônica de varredura.....</b>	<b>84</b>

5.2.4	<b>Espectroscopia de infravermelho</b> .....	86
5.3	<b>CARACTERIZAÇÕES DOS COMPÓSITOS PRODUZIDOS COM FIBRA DE TCV</b> .....	92
5.3.1	<b>Análise termogravimétrica</b> .....	92
5.3.2	<b>Análise dinâmico-mecânica</b> .....	98
5.3.3	<b>Análise de difração de raios X</b> .....	106
5.3.4	<b>Microscopia eletrônica de varredura</b> .....	110
5.3.5	<b>Análise de Calorimetria de Varredura Diferencial</b> .....	114
5.3.6	<b>Ensaio de tração</b> .....	116
5.4	<b>CARACTERIZAÇÕES DOS COMPÓSITOS PRODUZIDOS COM 2% DE FIBRA DE TCV E COMPATIBILIZANTE</b> .....	119
5.4.1	<b>Análise termogravimétrica dos compósitos com compatibilizante</b> .....	119
5.4.2	<b>Análise dinâmico-mecânica dos compósitos com compatibilizante</b> .....	121
5.4.3	<b>Análise de difração de raios X dos compósitos com compatibilizante</b> .....	124
5.4.4	<b>Microscopia eletrônica de varredura dos compósitos com compatibilizante</b> .....	125
5.4.5	<b>Análise de calorimetria de varredura diferencial dos compósitos com 1% de compatibilizante</b> .....	126
5.4.6	<b>Ensaio de tração dos compósitos com compatibilizante</b> .....	127
6.	<b>CONCLUSÕES</b> .....	129
7.	<b>SUGESTÕES</b> .....	130
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	131
	<b>APÊNDICE A- TRABALHOS APRESENTADOS EM SEMINÁRIOS E CONGRESSOS</b> .....	158
	<b>ANEXO A: DADOS RETIRADOS DOS DIFRATOGRAMAS DAS FIBRAS EXPLODIDAS A VAPOR</b> .....	159
	<b>ANEXO B: GRÁFICOS DE DSC DAS AMOSTRAS DOS COMPÓSITOS</b> .....	162

## 1. INTRODUÇÃO

Há um crescente interesse industrial em reaproveitar os resíduos provenientes da agroindústria, por questões ambientais e/ou econômicas. No entanto, sua destinação ainda está muito relacionada à produção de rações ou até mesmo sua queima para aproveitamento de energia. Assim, a aplicação desses resíduos em outras áreas abre um leque de possibilidades (VEGRO; CARVALHO, 1993).

A produção e comercialização do café tem papel primordial na economia global, sendo ele o segundo produto mais vendido depois do petróleo bruto, movimentando milhões de dólares nos EUA por ano (CASAL, 2004). O Brasil é o principal produtor e exportador de café, sendo responsável por aproximadamente 35% da produção mundial, e o cultivo mais importante no País é da espécie *Coffea arabica* (MONTEIRO E FARAH, 2012).

Pesquisas relacionadas a esse grão demonstram que quase metade de sua massa seca é de carboidratos e sua proporção varia de acordo com a espécie, local de plantio e estágio de maturação (CASTRO, 2014). No grão do café verde, ou seja, não maturado, são encontrados carboidratos de baixa massa molar, sendo a sacarose o principal deles, com valores variando 5,0-8,5% para *C. arábica*, assim como frutose, glicose, manose, arabinose, ramnose, rafinose, galactose e ribose, que estão presentes em quantidades inferiores a 1% da massa do grão seco. Já os carboidratos de alta massa molar, presentes no café não maturado, possuem principalmente três polissacarídeos, sendo estes: arabinogalactanos, mananos e celulose (ABRAHÃO *et al.*, 2008; FERNANDES *et al.*, 2001; MONTEIRO e TRUGO, 2005; MORAIS *et al.*, 2008; PARRAS *et al.*, 2007; VARMAN e SUTHERLAND, 1997).

Diante do que foi exposto, conclui-se que a indústria cafeeira, ligada à sua alta produtividade, produz um elevado volume de rejeitos, e a preocupação com seu uso tem sido objeto de estudos em diversos trabalhos científicos. Esse cuidado não existia no período de 1930 a 1943, quando 77 milhões de sacas de café verde foram destruídas por queima e lançadas ao mar e em aterros (CUNHA, 1992).

O emprego de fibras naturais em matrizes poliméricas vem ganhando destaque nas recentes pesquisas científicas, pois atualmente há uma incessante busca por desenvolvimento de materiais que tenham menor impacto ao ambiente, mas que apresentem melhores propriedades (BORDES *et al.*, 2009). Nesse sentido, a incorporação de nanofibras de celulose em polímeros tem sido estudada por diversos pesquisadores não somente pelas questões ambientais, visto que fibras naturais de diferentes fontes podem ser obtidas, como por exemplo, do resíduo da indústria cafeeira, configurando-se como um material de baixo custo quando comparado às fibras sintéticas, mas, auxiliando também no melhor desempenho dos compósitos, revelando melhorias em propriedades mecânicas, térmicas e de biodegradabilidade.

Mais interessante ainda seria a obtenção de nanofibras de celulose, material de diâmetro menor que 100 nm, porém com elevada razão de aspecto. Essas nanocargas serão muito mais eficientes em melhorar as propriedades de matrizes poliméricas, contudo, a obtenção dessas nanofibras requer em geral o emprego de muito agentes químicos (FIGUEIREDO, 2006; EICHHORN *et al.*, 2010).

De acordo com Khalil *et al.* (2014), a nanocelulose pode ser descrita como um material celulósico que possui pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica, sendo classificada em três tipos: a celulose nanofibrilada (CNF), os nanocristais de celulose (NCC) e a nanocelulose bacteriana (BNC). Esta última é obtida através de rotas de biossíntese por meio de bactérias de alguns gêneros como *Gluconacetobacter*, *Rhizobium*, *Sarcina*, *Agrobacterium*, *Alcaligenes*, e, portanto, não será reportada nesse trabalho, visto que o estudo visa a avaliar a importância de estruturas de celulose de fonte vegetal.

A conversão em diferentes estruturas é dada pelo método de tratamento aplicado à fibra natural, assim como pela origem da celulose, ou seja, sua fonte (KLEMM *et al.*, 2011; CAMPOS *et al.*, 2013). A celulose nanofibrilada consiste em um conjunto de cadeias de moléculas de celulose em paralelo, alongadas e flexíveis, possuindo domínios amorfos e cristalinos, e tais fibras apresentam diâmetro entre 5 e 60 nm e seu comprimento varia na escala micrométrica, e, como consequência, esta possui elevada razão de aspecto e maior estabilidade térmica, sendo sua obtenção o objetivo do presente trabalho. Já os

nanocristais de celulose (*whiskers*) apresentam uma forma alongada de diâmetro de cerca de 5 a 7 nm e o comprimento variando entre 100 a 250 nm. Em comparação com a CNF, tem flexibilidade inferior, dado que não possui regiões amorfas, sendo totalmente constituída por nanocristais rígidos de celulose (KLEMM *et al.*, 2011; BRINCHI *et al.*, 2013, MOON *et al.*, 2011).

Vale ressaltar que o grau de cristalinidade, as dimensões e a morfologia da fibra dependem da fonte do material lignocelulósico e das condições de preparação, ou seja, da técnica empregada para separar os demais componentes da fibra.

Dessa forma, para se obter a biomassa lignocelulósica é necessário realizar a desagregação dos componentes da fibra, particularmente, celulose, hemicelulose e lignina e, portanto, são empregados muitos tipos de tratamentos para que haja o rompimento da estrutura da fibra, liberando a lignina e hemicelulose, possibilitando assim uma maior eficiência para fibrilar a estrutura celulósica. Em vista disso, foram reportados tratamentos nas fibras que aumentam a sua área de superfície específica, que é uma das características importantes para a adesão de cargas em compósitos (ALVIRA *et al.*, 2010; LEE *et al.*, 2014).

Estudos comparam as propriedades da celulose nanofibrilada com as de fibras refinadas, mostrando que as primeiras possuem maior capacidade de estabelecer ligações de hidrogênio, possibilitando maior compatibilização entre essas cargas e certas matrizes e, assim, sua aplicação como material de reforço tem despertado interesse em diversas áreas, pois já se observam claras vantagens em sua aplicação (FIGUEIREDO, 2006).

Segundo Ramakrishna *et al.* (2005), os processos pelos quais as nanofibras são produzidas dividem-se em métodos *Bottom-up* e *Top-down*, onde o primeiro se constitui de um processo no qual parte-se de uma base elementar até obter as nanofibras, incluindo-se nesse método os processos de produção de BNC, celulose de tunicados e as CNF obtidas por eletrofiação. No método de *Top-down* parte-se de um sistema maior para se obter subsistemas, ou seja, da fibra à nanofibra. Exemplos deste método são os processos químicos de hidrólise ácida, oxidação mediada por um sistema reacional constituído por um radical de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil (TEMPO), explosão de vapor, e os processos físicos de homogeneização,

microfluidização, maceração em baixíssima temperatura (*cryocrushing*), sendo os processos de hidrólise ácida e *cryocrushing* os mais utilizados atualmente.

O processo de hidrólise ácida é um método químico baseado na introdução de grupos de carga negativa na superfície da microfibrila de celulose, através de ácidos tais como o ácido clorídrico e sulfúrico, sendo este último o mais empregado. Estas cargas negativas então dão origem a fortes repulsões entre as microfibrilas, rompendo a estrutura da celulose (QUA *et al.*, 2011; ISOGAI, SAITO, FUKUZUMO, 2011). Em altas concentrações, o ácido então hidrolisa o domínio amorfo da celulose, visto que possui mais facilidade de acesso, pois a estrutura é mais desorganizada, levando à produção de um material com elevada cristalinidade e com razão comprimento/diâmetro relativamente elevado de cristais de celulose, também chamados de *nanowhiskers* (EICHHORN *et al.*, 2010).

O processo de *cryocrushing* é um método mecânico e consiste em congelar as fibras de celulose com nitrogênio líquido e aplicar elevadas forças de cisalhamento para romper as paredes celulares das fibras e liberar as microfibrilas. Estas, então, são dispersas em água destilada e filtradas com uma malha de 60 mesh (LIM, *et al.*, 2010). Esse método é reportado também por Hubbe *et al.* (2008), que mencionam que este processo se torna mais eficiente quando há uma refinação prévia das fibras para promover o inchaço e delaminação das mesmas.

Os métodos aqui mencionados se utilizam de reagentes químicos e de forças mecânicas de cisalhamento que exigem um gasto energético elevado e equipamentos especiais para a realização do procedimento. Nesse sentido, fazer uso de um método que propicie as mesmas qualidades ou melhores, sem o uso demorado de reagentes e empregando menos energia é o que se tem estudado nos últimos anos, e então a técnica de explosão de vapor vem ganhando maior visibilidade.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 FIBRAS NATURAIS

Existe uma diversidade de fibras naturais, e estas podem ser empregadas desde na indústria têxtil até como reforço em matrizes poliméricas (SILVA *et al.*, 2009). Tais fibras possuem muitas vantagens frente às fibras sintéticas, dentre as quais se destacam a abundância na natureza, seu baixo custo, a biodegradabilidade, baixa densidade, atoxicidade, não abrasividade aos equipamentos de processamento, além de ser um bom isolante sonoro. Apresenta muitas vezes, o mesmo desempenho para um menor peso (PEREIRA *et al.*, 2015; KOMURIAH *et al.*, 2014; SATYANARAYANA, 2009).

As fibras naturais são classificadas de acordo com a fonte das quais são extraídas, sendo elas, de natureza animal, vegetal ou mineral (PEREIRA *et al.*, 2015). Evidencia-se a utilização de fibras vegetais, pois possuem uma grande diversidade em relação às outras fontes. As fibras podem ser removidas do caule, das folhas, dos frutos ou sementes das plantas (MARINELLI *et al.*, 2008; THOMAS *et al.*, 2011).

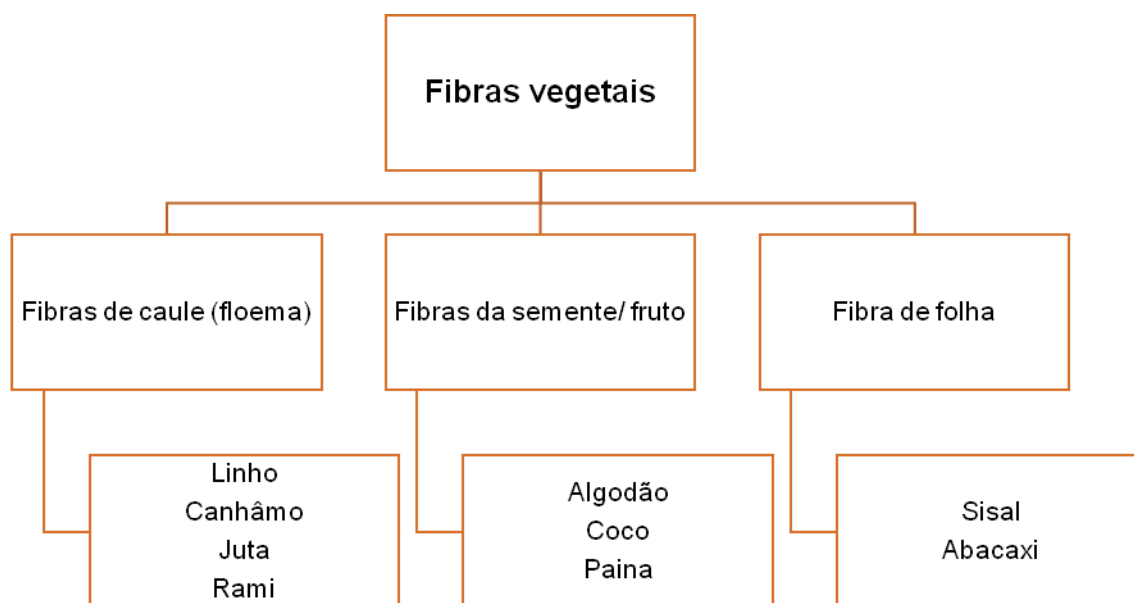
As fibras vegetais são chamadas de lignocelulósicas por serem constituídas basicamente por celulose, hemicelulose, lignina, além de pequenas quantidades de pectinas, sais inorgânicos, substâncias nitrogenadas, corantes naturais, que constituem a denominada fração de solúveis (SILVA *et al.*, 2009; KOMURIAH *et al.*, 2014; MTIBE *et al.*, 2015).

Pela grande diversidade de plantas, têm-se inúmeros tipos de fibras que são utilizadas como reforço em matrizes poliméricas, sendo algumas delas apresentadas no esquema da Figura 1, que mostra as fibras naturais mais utilizadas e suas classificações de acordo com a região onde é extraída da planta.

Segundo Pires (2009), o cultivo de fibras naturais no Brasil tem se destacado internacionalmente, pois revela seu potencial de aplicação em indústria automotiva e nos setores de construção civil, além de se apresentar como competidoras fortes para as fibras sintéticas baseadas na indústria do petróleo.



**Figura 1:** Tipos de fibras vegetais e classificação quanto à extração da planta



Fonte: Adaptado de ROMÃO, 2013

Os componentes mais importantes na fonte vegetal de interesse comercial são os componentes ilustrados na Figura 2, que são formados durante as reações de fotossíntese, sendo os dois primeiros constituídos de vários carboidratos polimerizados (SILVA *et al.*, 2009).

**Figura 2:** Componentes principais de fibras lignocelulósicas

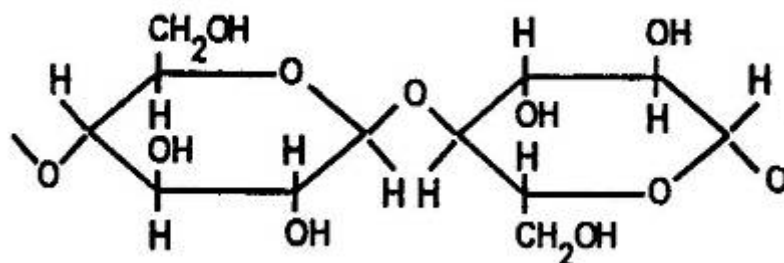


Fonte: Google Imagens, 2018

A celulose, polímero natural semi-cristalino, é formada por cadeia longa composta por uma unidade repetitiva, sendo esta, duas moléculas de glicose esterificadas por ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas, denominadas celobiose (Figura 3), dando origem a um polímero de cadeia linear. Essas moléculas, por possuírem grupos hidroxilas, estabelecem interações intra e intermoleculares que as tornam altamente hidrofílicas e possibilitam a tendência da celulose em formar cristais, o

que a torna insolúvel em água e em grande parte dos solventes orgânicos (AGARWAL e BROUTMAN, 2000; PEREIRA *et al.*, 2015; SILVA *et al.*, 2009; KOMURIAH *et al.*, 2015).

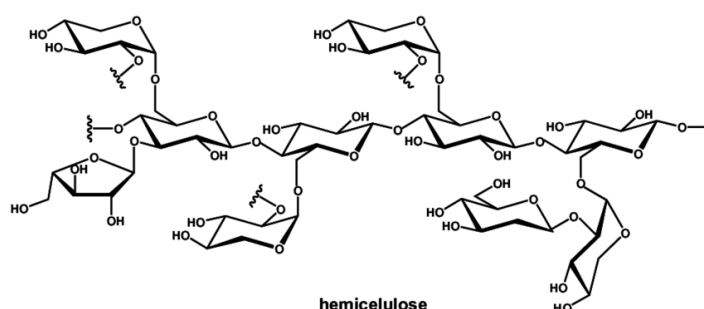
**Figura 3:** Estrutura da celobiose, unidade repetitiva da celulose.



Fonte: PEREIRA *et al.*, 2015

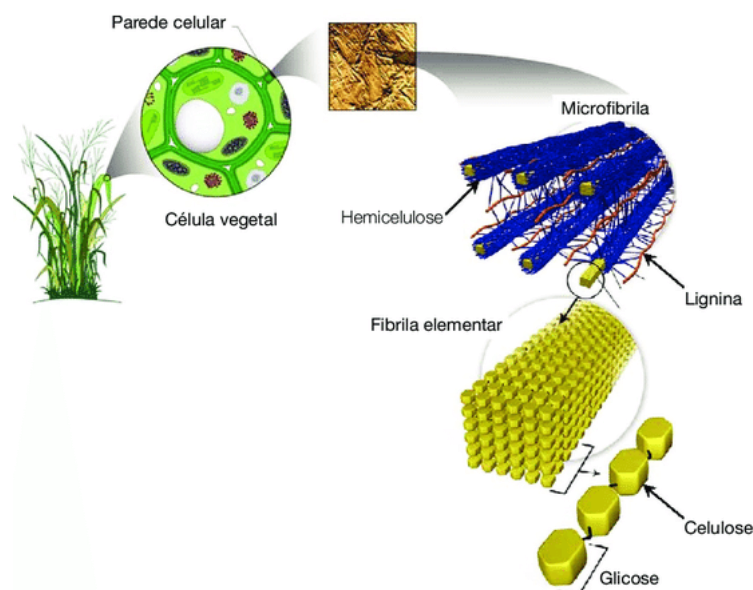
Por outro lado, a hemicelulose (Figura 4) engloba um grupo de polissacarídeos, isentando a pectina, que envolve a estrutura da celulose, mesmo após a lignina ter sido removida (Figura 5). Tal componente difere-se da celulose por três aspectos, sendo estes, as unidades repetitivas, que no caso da hemicelulose, é o grupo 1,4 B-D-glucopyranose, a presença de ramificações na estrutura, enquanto que a celulose é um biopolímeros estritamente linear, e por fim, o grau de polimerização, que apresenta valores que variam de 10 a 100 vezes menores que o da celulose e que difere de planta para planta (THOMAS, 2011).

**Figura 4:** Representação esquemática da estrutura da hemicelulose.



Fonte: Adaptado de DONATE, 2014.

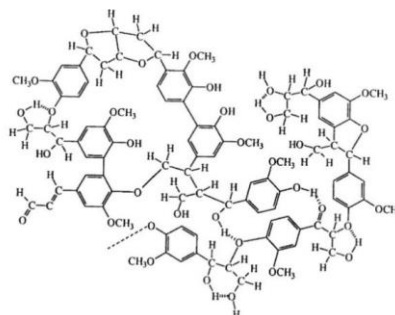
**Figura 5:** Ilustração da arquitetura da parede celular vegetal.



Fonte: SANTOS *et al.*, 2012

A lignina, um componente co-formador da estrutura da fibra vegetal, é um polímero complexo (Figura 6) de estrutura amorfa e hidrofóbica, constituindo-se de cadeias aromáticas e alifáticas, que juntas formam a parede celular, e dessa forma, é o elemento responsável pela sustentação da fibra, pois atua enrijecendo e protegendo a fibra de danos físicos e químicos. Sua concentração na fibra interfere na estrutura, na propriedade e morfologia da fibra, pois, quanto maior seu teor, maior é a qualidade da fibra e a flexibilidade em relação a outras fibras celulósicas (AGARWAL E BROUTMAN, 2000; OLIVEIRA, 2013; PEREIRA *et al.*, 2015; SILVA *et al.*, 2009).

**Figura 6:** Representação estrutural da lignina

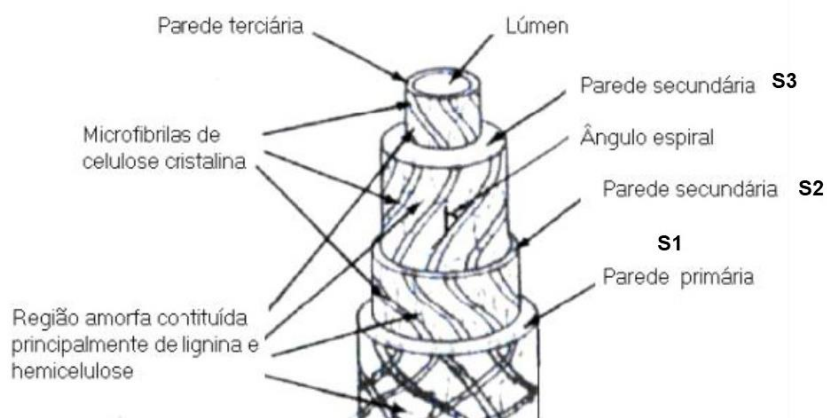


Fonte: Adaptado de SOUZA, 2006.

A fibra vegetal então é formada por microfibrilas constituídas por cadeias de celulose, unidas por hemiceluloses que formam uma parede celular em torno

do lúmen (cavidade da fibra). Tais paredes recebem denominações (Figura 7), sendo elas, camada externa (S1), central (S2) e interna (S3) (PEREIRA *et al.*, 2015; PIETAK *et al.*, 2007).

**Figura 7:** Representação de uma fibra celular



Fonte: Adaptado de BLEDZKI E GASSAN, 1999.

Assim, tem-se que as microfibrilas são formadas por micelas, nas quais cristais de celulose da ordem de nanômetros se encontram ordenadas paralelamente, apresentando diferentes estruturas alotrópicas.

Como pode-se observar, a celulose é o componente de maior interesse em fibras vegetais, devido às suas propriedades, sejam elas mecânicas, químicas ou térmicas, mas vale ressaltar que tais características são dependentes do grau de polimerização da celulose e do tipo de celulose, uma vez que cada tipo de celulose possui uma geometria que lhe é própria (OLIVEIRA, 2013).

## 2.2 NANOCELULOSE E PROCESSOS DE OBTENÇÃO

No ramo de engenharia de materiais com apelo sustentável, a nanocelulose tem sido objeto de estudo, uma vez que a obtenção de elementos na nanoescala propicia o desenvolvimento de materiais com propriedades únicas e de grande valor para indústria (BUFALINO, 2014). Esta pode ser definida por estrutura que apresenta uma de suas dimensões entre 1 e 100 nm (OKSMAN *et al.*, 2006).

A nanocelulose ou nanofibra de celulose é conhecida por revelar melhorias nas propriedades, tais como maior resistência mecânica e estabilidade térmica, quando inseridas em materiais compósitos poliméricos, mesmo em pequenas concentrações, e pode ser obtida por meio de processos químicos ou mecânicos. O primeiro método constitui em uma hidrólise parcial das cadeias de celulose por meio de ataques às regiões amorfas, resultando em estruturas exclusivamente cristalinas, chamadas de *whiskers* ou nanocristais (CORRÊA *et al.*, 2010; SIQUEIRA, BRAS, DUFRESNE, 2009; TONOLI *et al.*, 2012).

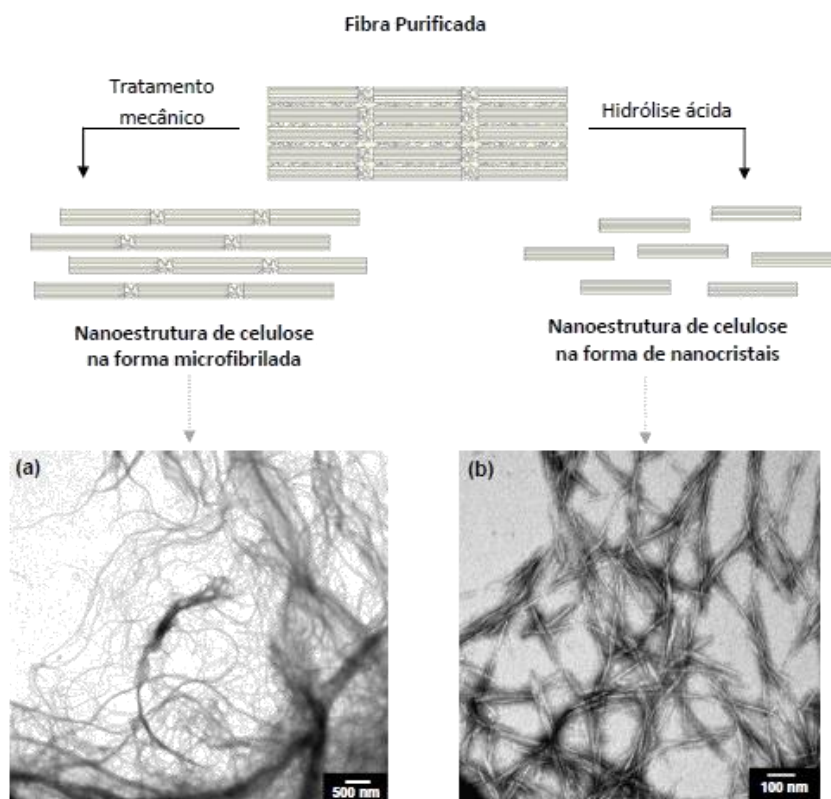
Os nanocristais de celulose possuem dimensões iguais ou menores que 100 nm e são normalmente obtidos após um processo de várias etapas, tendo início em um pré-tratamento geralmente alcalino, seguido por uma hidrólise ácida e finalmente um processo de filtração da suspensão formada da nanocelulose (MACHADO, 2011).

Já o segundo método compreende uma técnica onde se empregam forças cisalhantes, destacando-se a microfluidização (ZIMMERMAN; BORDEANU; STRUB, 2010), maceração a baixas temperaturas (CHAKRABORTY; SAIN; KORTSCHOT, 2005) e homogeneização de alta pressão (PÄÄKO *et al.*, 2007). Nesse procedimento, como não há ataque à região amorfa da fibra, tem-se ao final, estruturas de nanocelulose contendo as duas regiões, a cristalina e amorfa, obtendo-se então a celulose microfibrilada ou nanofibra de celulose (Figura 8) (BHATNAGAR E SAIN, 2005; STENTAD *et al.*, 2008), que é um material semi-cristalino.

Dentre as técnicas citadas para a obtenção da nanocelulose, a hidrólise ácida é a mais empregada, onde normalmente utilizam-se os ácidos clorídrico ou sulfúrico em solução aquosa diluída ou concentrada (BARCZA, 2014).

De acordo com Teixeira *et al.* (2010), o uso do ácido clorídrico (HCl) para a realização da hidrólise propicia o aumento da estabilidade térmica da nanocelulose, entretanto, como os íons cloreto não formam forças eletrostáticas suficientes para provocar a repulsão entre as superfícies das fibras, há a formação de aglomerados. Já as nanofibras obtidas por meio de hidrólise com ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), por possuir maior carga superficial, faz com que haja uma repulsão maior entre as microfibrilas e dessa forma, tem-se uma suspensão mais estável, sem a presença de aglomerados.

**Figura 8:** Material lignocelulósico obtido após diferentes tratamentos do material purificado. Imagens de TEM de (a) nanofibra e (b) nanocristais de celulose provenientes de folhas de eucalipto.



Fonte: TAIPINA, 2012.

Ainda que o método de explosão de vapor para obtenção de celulose nanofibrilada requeira um gasto energético maior que o de hidrólise, este se apresenta como uma alternativa mais limpa, pois não há o uso demasiado de reagentes químicos e, portanto, se associa melhor com a natureza do presente trabalho.

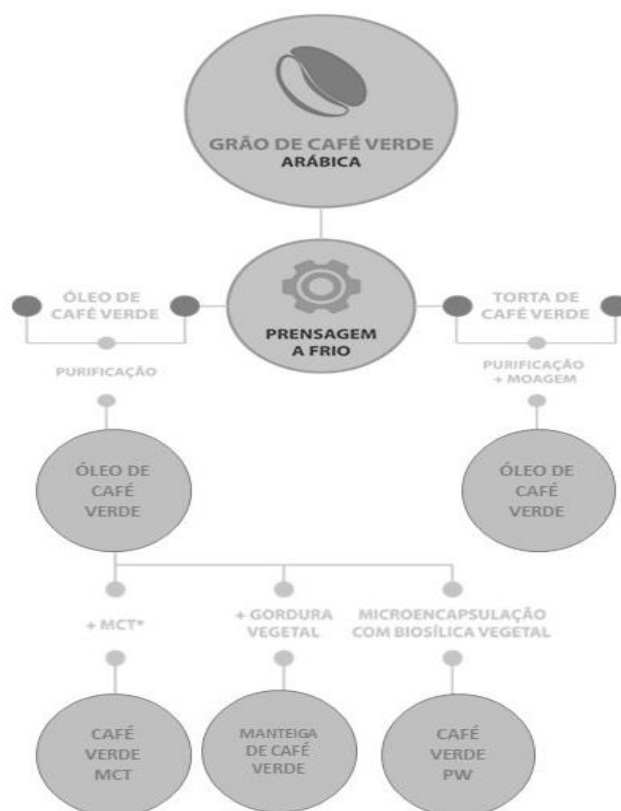
### 2.3 TORTA DE CAFÉ VERDE

A torta de café verde (TCV) é o resíduo sólido obtido através da retirada do óleo desse grão por meio da prensagem a frio (Figura 9). O óleo do café verde (café não torrado) é o material de maior interesse para a indústria de cosméticos, visto que, ao extraí-lo sem o uso de solventes, suas propriedades desejáveis, tais como: retenção de umidade, penetração na

pele, aderência e alto poder antioxidante, permitem sua inserção em cremes.

Pesquisas recentes indicam que o melhor grão para extração desse óleo é o café arábica, entretanto, o grão possui cerca de 13% de óleo em sua composição. Dessa forma, tem-se ao final uma grande quantidade de resíduo, a torta de café, que é muito utilizada na produção de ração de gado, de fertilizantes, como também usada como material combustível (TURATTI, 2001). Entretanto, esse sólido pode vir a possuir outros destinos, dado que, como o café verde possui elevados teores de carboidratos e contém alto teor do polímero semi-cristalino celulose, a fibra pode ser utilizada como reforço em uma matriz polimérica e então, melhorar o desempenho de determinado material.

**Figura 9:** Extração do óleo de café verde por meio de extração a frio.



Fonte: AQIA, 2017.

A fibra proveniente da torta de café verde possui coloração marrom (Figura 10) e, por meio de extração dos componentes cerosos e amorfos, é possível

quantificar os teores dos polímeros amorfos e semi-cristalino, tais como, hemicelulose, lignina e celulose, respectivamente, que estão descritos na Tabela 1.

**Figura 10:** Café verde e a Torta de café verde



Fonte: GreenMe, 2017 e B2Blue, 2017

**Tabela 1:** Teores dos biopolímeros da Torta de Café Verde

Composição da Torta de Café Verde (TCV)	
Lignina (%)	18,5
Hemicelulose (%)	48,8
Celulose (%)	32,8

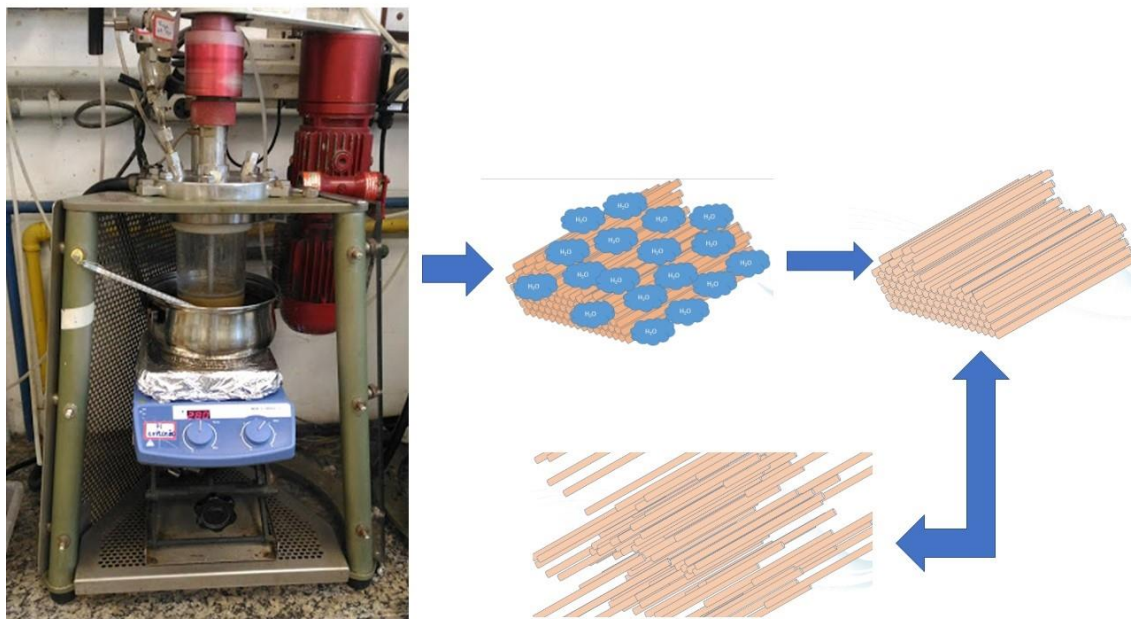
Fonte: Cooperativa Cooxupé

## 2.4 EXPLOSÃO DE VAPOR

O processo de explosão de vapor (*steam explosion*) consiste em submeter a fibra celulósica à ação da pressão de vapor d'água dentro de um reator próprio que realize a despressurização rapidamente. Esta redução da pressão promove a expansão da água presente no interior das fibras e, portanto, rompe parte da estrutura lignocelulósica propiciada pela mudança de fase da água, que passa de líquido a vapor (Figura 11). Tal feito realiza a hidrólise parcial das hemiceluloses, permitindo o acesso às fibras celulósicas.



**Figura 11:** Esquema que representa o que acontece no reator com a explosão de vapor



Fonte: Adaptado de TIENNE *et al.*, 2017

Esta técnica foi utilizada inicialmente por Mason em 1926, que concluiu que, para desintegrar o material lignocelulósico por meio da explosão de vapor, a fibra não necessitaria de tratamentos intermediários, entretanto, para a obtenção dos produtos lignina e nanocelulose se fazia necessário o emprego de outros pré-tratamentos, tais como: branqueamento (*bleached*) e tratamento com ácido acético (*acetossolve*). A técnica de explosão de vapor mostrou ser atrativa tanto por ter menor impacto ao ambiente para a obtenção de nanocelulose, à medida que possui maior potencial de eficiência energética, como por empregar processos químicos menos perigosos, além de possibilitar o uso em larga escala e potencialmente resultar em menor preço do produto final. Isto porque é possível utilizar resíduos vegetais que antes as indústrias descartavam, assim como permite facilitar a hidrólise enzimática da biomassa lignocelulósica na produção de etanol (KOKTA e AHMED, 1998; VERARDI *et al.*, 2012; SANTOS *et al.*, 2012; CHEN; QIN; YU, 2015; WOOD *et al.*, 2014).

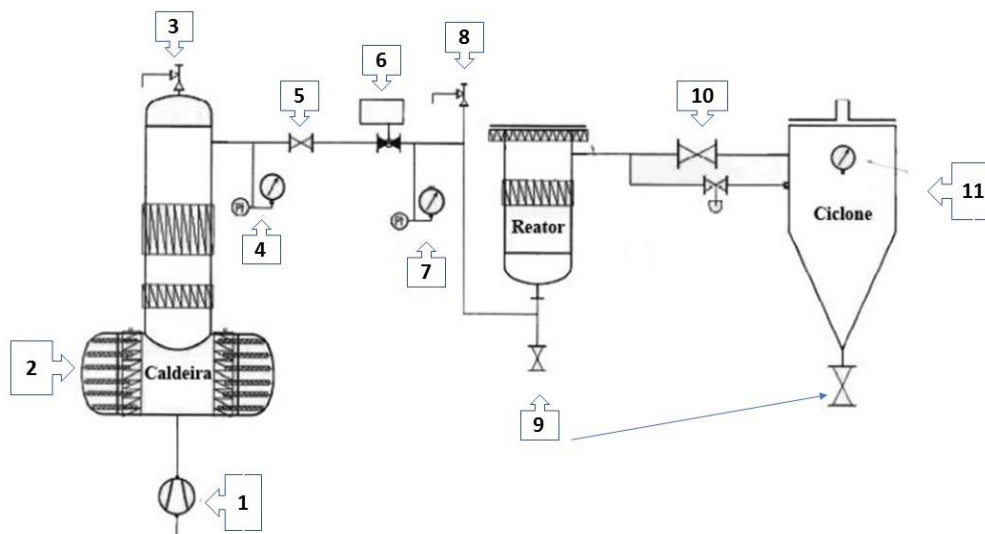
O reator de explosão de vapor é composto por três partes importantes, sendo estas a caldeira, reator e ciclone, identificados na Figura 12, juntamente com outros compartimentos. A caldeira é o elemento no equipamento responsável pela produção de vapor que será utilizado para explodir o substrato desejado; o reator então é o local onde a fibra é adicionada e por fim,

o ciclone é a região de recolhimento do material. Entretanto, este processo também pode ser desenvolvido em uma autoclave, de modo que o operador então ajuste o valor de pressão para determinada fibra. Tal processo pode, portanto, ser desenvolvido tanto em larga escala, quanto em escala laboratorial.

O método de explosão de vapor baseia-se na adição do material lignocelulósico em um reator sob temperatura e pressão elevadas e controladas, em que este então é saturado de vapor, o qual é produzido pela caldeira. Durante o tratamento, a fibra então absorve o vapor, dando início a uma reação de auto-hidrólise na qual o ácido acético produzido a partir da degradação de xilanos (produto da degradação da hemicelulose), propicia a dissolução de parte das hemiceluloses (EL HAGE *et al.*, 2010). Após determinado tempo, o reator é despressurizado e o material é então direcionado para o ciclone a pressão atmosférica. Portanto, o vapor de água produzido penetra na fibra e se condensa e após súbita descompressão, a água que antes estava no estado líquido no interior da fibra passa para o estado de vapor e causa literalmente uma explosão no material lignocelulósico (OLIVEIRA *et al.*, 2013; CHERIAN *et al.*, 2008).

Normalmente, na explosão de vapor são aplicadas temperaturas em torno de 120 °C–260 °C por 1 hora ou mais, antes do material ser despressurizado para a pressão atmosférica. Esta técnica é geralmente empregada como pré-tratamento para ruptura do material lignocelulósico e tem se mostrado eficiente nesse sentido, obtendo altos teores de celulose ao final do processo, aliado a outros tratamentos tais como o branqueamento, pois causa a solubilização de hemiceluloses, parcial despolimerização dos componentes da lignina e abertura da matriz da fibra através do rompimento de ligações intra e intermoleculares (CARA *et al.*, 2008; LÓPEZ-LINARES *et al.*, 2015).

**Figura 12:** Reator de explosão de vapor e seus componentes



Fonte: adaptado de JACQUET *et al.*, 2015.

Legenda: (1) Bomba de alta pressão; (2) Aquecedores; (3) Válvula de segurança da caldeira; (4) Manômetro da caldeira; (5) Válvula de isolamento; (6) Válvula de carregamento; (7) Válvula de segurança; (8) Válvula de segurança do reator; (9) Válvulas de recuperação; (10) Válvula de explosão e (11) Manômetro do tanque de explosão.

#### 2.4.1 Explosão de vapor das fibras lignocelulósicas advindas de resíduos agroindustriais.

Como mencionado anteriormente, o uso de fibras naturais evidenciou resultados promissores quando empregado na produção de nanocompósitos e tem atraído interesse crescente devido a sua natureza ecológica e renovável. Dentre as fibras advindas de resíduos agroindustriais, destaca-se a fibra da folha de abacaxi, chamada de PALF, pois esta exibe elevada resistência e rigidez específicas, possui estrutura de fita, é muito higroscópica, relativamente econômica e disponível, visto que é um resíduo muitas vezes descartado, mas apresenta propriedades importantes, dado que possui um alto teor de celulose e, portanto, tem sido objeto de estudo. Já a fibra de juta é considerada econômica e abundantemente disponível, além de possuir um teor de celulose na faixa de 60-70%.

Por outro lado, as fibras advindas das folhas da bananeira, como outras fibras vegetais, têm gerado interesse de diversos autores, pois além de serem

de fontes renováveis e de possuírem baixo custo, apresentam ótimas propriedades, tais como alta resistência à tração, alta rigidez, elevada flexibilidade e boas propriedades mecânica, elétrica e térmica comparadas às fibras comerciais.

Dessa forma, tais fibras têm ganhado destaque em pesquisas quanto a seu emprego em compósitos, pois oferecem propriedades melhores às matrizes (BONDESON E OKSMAN, 2007; FAHMY E MOBARAK, 2008; KENTARO *et al.*, 2007; KVIEN *et al.*, 2005; ROOHANI *et al.*, 2008; SEYDIBEYOGLU E OKSMAN, 2008). Desse modo, o emprego da explosão de vapor como tratamento para obtenção da nanocelulose a partir dessas fibras tem sido amplamente estudado, uma vez que a partir de um processo mecânico e químico que possui menor impacto ambiental tem-se conseguido extrair melhores propriedades que antes eram somente conseguidas com uma maior quantidade de tratamentos e, por conseguinte, usando diversos reagentes químicos em altas concentrações e em maior quantidade (CARA *et al.*, 2006, 2008).

Em vista disso, utilizar a técnica de explosão de vapor, que se mostra eficaz para a separação das nanofibras de celulose de tais fontes, é uma proposta bastante promissora devido ao seu baixo impacto ao meio ambiente.

Portanto, serão apresentados os métodos utilizados para a obtenção da nanofibra vegetal a partir da torta de café verde, assim como as técnicas de caracterização empregadas para verificar a liberação da celulose dos demais componentes das fibras e qual o impacto da explosão de vapor nesse processo.

#### 2.4.2 Isolamento de nanocelulose a partir de PALF, juta e folha de bananeira

Em um trabalho da literatura (CHERIAN *et al.*, 2010), as fibras da folha do abacaxi foram cortadas para se obter tamanhos uniformes de 10 cm e, em seguida, foram tratadas com solução de hidróxido de sódio a 2% em autoclave e mantidas durante um período de 1 hora. Após esse tempo, a pressão foi liberada imediatamente e as fibras foram retiradas do equipamento e lavadas com água até pressão de 1,4 bar para a retirada do álcali. As fibras explodidas passaram por uma etapa de branqueamento onde se utilizou uma mistura de hidróxido de sódio e ácido acético (27 e 78,8 g, respectivamente) e uma

mistura de hipoclorito de sódio na proporção de 1:3, e tal processo foi repetido por seis vezes sendo, em seguida, lavadas em água destilada e finalmente secas. As fibras explodidas a vapor e branqueadas passaram por um tratamento com ácido oxálico em uma concentração de 11% e foram novamente levadas à autoclave até atingir a pressão de 1,4 bar e mantidas por 15 minutos. Após esse tempo, a pressão foi liberada e as fibras passaram por lavagens com solução de permanganato de potássio até a certificação de que não havia mais a presença de ácido. As nanofibras foram então, suspensas em água sob agitação a 800 rpm por um período de 4 horas até que se estivessem dispersas uniformemente.

Já outros autores reportam o estudo das fibras da folha de abacaxi (PALF), juta e folha de bananeira com outra metodologia de isolamento. Neste caso, as fibras obtidas para a realização de explosão de vapor foram oriundas de Tamil Nadu, Índia, e o tratamento alcalino elaborado para modificação superficial seguiu o método proposto por Cherian *et al.* (2010). Entretanto, ao desenvolver o tratamento ácido, Abraham *et al.* (2011) utilizaram ácido oxálico em uma concentração de 5%, seguido de explosão de vapor após manter uma pressão de 20 psi por 1 hora e sucessiva liberação de pressão. As fibras então passaram por lavagem com água e sonicação (processo no qual se utiliza a energia das ondas sonoras). Os resultados obtidos são apresentados a seguir.

Na Tabela 2 são apresentadas as composições químicas das fibras da folha de abacaxi quando explodidas a vapor e após o branqueamento sob método explorado por Cherian *et al.* (2010), enquanto na Tabela 3 são mostradas as constituições químicas das fibras da folha de abacaxi, juta e folha de bananeira, na análise realizada por Abraham *et al.* (2011).

**Tabela 2:** Composição química nos diferentes estágios da fibra da folha do abacaxi.

<b>PALF</b>	<b><math>\alpha</math>-Celulose (%)</b>	<b>Hemicelulose (%)</b>	<b>Lignina (%)</b>	<b>Teor de umidade (%)</b>
Bruta	81,27 $\pm$ 2,45	12,31 $\pm$ 1,35	3,46 $\pm$ 0,58	10,52 $\pm$ 0,48
Explodida a vapor	93,45 $\pm$ 2,79	3,72 $\pm$ 0,37	2,08 $\pm$ 0,47	10,64 $\pm$ 0,36
Branqueada	98,63 $\pm$ 0,54	0,53 $\pm$ 0,03	0,77 $\pm$ 0,44	10,80 $\pm$ 0,50

Fonte: CHERIAN *et al.*, 2010

Observam-se em ambas as tabelas que as fibras brutas possuem maior teor de hemicelulose e lignina quando comparadas às fibras pós-tratamentos. Isto demonstra que após o tratamento com vapor há a diminuição desses componentes da fibra, resultando em melhor fibrilação. Tal fato é explicado por diversos autores, dado que nesse pré-tratamento ocorre a hidrólise parcial da fração hemicelulósica e despolimerização da lignina, dando origem a compostos fenólicos que são solúveis em água e que, posteriormente, são retirados do meio em função das lavagens (CARA *et al.*, 2006, FERNÁNDEZ-BOLAÑOS *et al.*, 1999).

As fibras que foram explodidas, quando passaram pelo processo de branqueamento, notou-se que houve uma diminuição adicional dos teores de hemicelulose e lignina e consequente aumento do teor de celulose na fibra. Em relação ao teor de umidade, é possível observar que quanto maior o teor de celulose, maior foi a quantidade de umidade adsorvida. Isto se deve ao fato de que há uma maior disponibilidade dos grupos hidroxila na superfície da fibra, uma vez que cada unidade de celulose possui três grupos hidroxila livres, o que induz ao inchamento mais acentuado, como consequência da alcalinidade do meio onde é realizada a explosão a vapor.

O tratamento ácido conduzido após o processo de branqueamento é utilizado então para individualizar as nanofibras da parede celular e este é responsável pelo aumento do índice de cristalinidade do resíduo de celulose.

**Tabela 3:** Constituintes das fibras nos diferentes estágios de tratamento

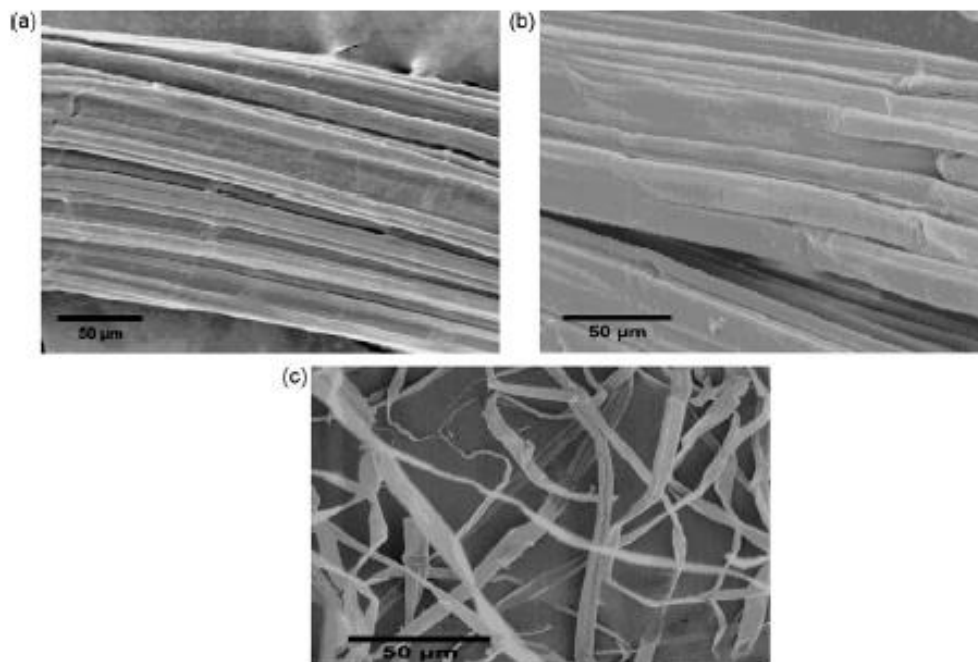
<b>Fibra</b>	<b>Celulose (%)</b>	<b>Hemicelulose (%)</b>	<b>Lignina (%)</b>	<b>Teor de umidade (%)</b>
Folha de bananeira bruta	69,9	19,6	5,7	9,8
Folha de bananeira explodida a vapor	88,3	6,9	2,9	10,1
Folha de bananeira branqueada	96,8	0,2	0,2	9,3
Folha de abacaxi bruta	75,3	13,3	9,8	9,0
Folha de abacaxi explodida a vapor	88,3	4,9	2,5	9,3
Folha de abacaxi branqueada	97,3	0,2	-	8,9
Juta bruta	68,3	15,4	10,7	10,1
Juta explodida a vapor	86,7	4,3	3,5	10,4
Juta branqueada	97,3	-	-	9,6

Fonte: adaptado de ABRAHAM *et al.*, 2011

Nas micrografias apresentadas na Figura 13, pode-se notar a diferença estrutural das fibras da folha de abacaxi, seguindo a metodologia de Cherian *et al.* (2010), antes do pré-tratamento de explosão de vapor, comparadas à fibra bruta e posteriormente branqueada. Em (a) verifica-se que as fibras estão compactadas e apresentam superfície lisa, devido à presença de ceras e óleo, comuns às fibras advindas de fontes naturais, e em (b) percebe-se que após a explosão com vapor há a fibrilação da estrutura, sendo removidos em parte os materiais que cimentam a fibra. Já em (c) é possível observar que o branqueamento auxiliou na extração de grande parte da lignina da fibra da

folha de abacaxi, visto que as fibras se apresentaram mais espaçadas uma das outras por não estarem mais unidas pelo componente amorfo da fibra.

**Figura 13:** Imagens de microscopia eletrônica de varredura de (a) fibras de PALF brutas, (b) fibras de PALF explodidas a vapor e (c) fibras de PALF branqueadas



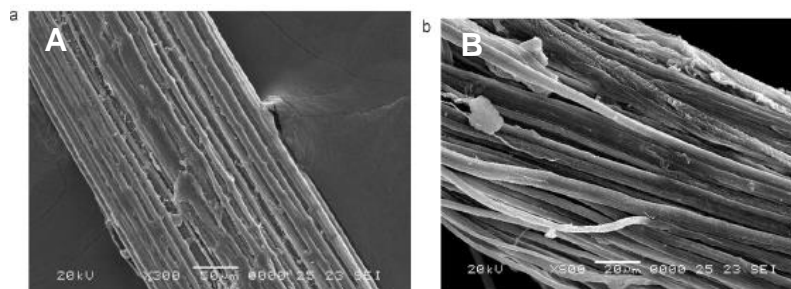
Fonte: CHERIAN *et al.*, 2010

Na Figura 14, para comparação, são apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura das fibras da folha de abacaxi oriundas do trabalho dos autores Abraham *et al.* (2011) e, portanto, são apresentadas em (a) a fibra bruta e em (b) a fibra explodida a vapor.

O tratamento com ácido oxálico após o processo de branqueamento se mostrou bastante eficaz em separar ainda mais as nanofibrilas, o que foi evidenciado pela imagem gerada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura ambiental (ESEM) (Figura 15), em que foi possível observar que as fibras foram mais individualizadas e seu diâmetro diminuiu. Isto foi confirmado quando analisada a imagem gerada pela microscopia de força atômica (AFM), onde essa segregação é evidente, além de ser aparente que as fibras se apresentam entrelaçadas, mas sem a ação de um agente que as unam dessa forma.



**Figura 14:** Imagens de microscopia eletrônica de varredura de (a) PALF bruta e (b) PALF explodida a vapor

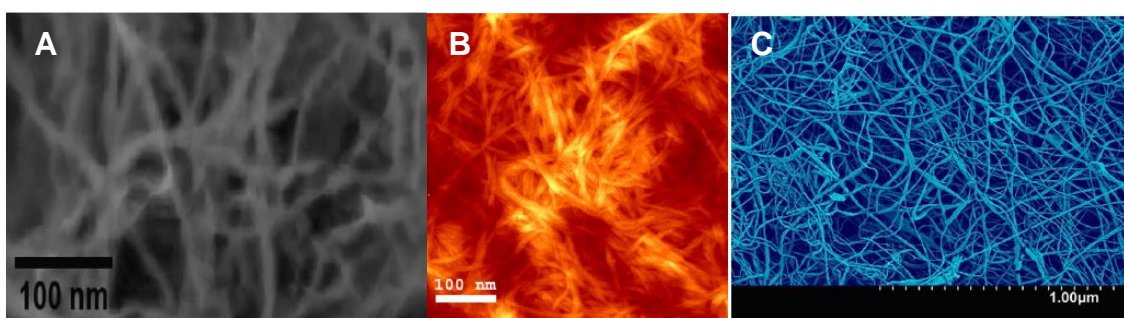


Fonte: ABRAHAM *et al.*, 2011

Deste modo, tem-se que foram obtidas fitas não tecidas de celulose (Figuras b e c). Esse aspecto é importante quando se analisa a capacidade de reforço, assim como outras propriedades para a sua possível aplicação. No caso das nanofibrilas de celulose advindas das folhas de abacaxi, seu emprego nesse trabalho foi voltado para a área biomédica, no desenvolvimento de implantes, uma vez que é biocompatível e durável.

Em conformidade com os métodos mencionados de explosão de vapor, são apresentadas na Tabela 4 as propriedades físicas da fibra extraída das folhas da bananeira, que foram estudadas por outro autor (DEEPA *et al.*, 2011), de forma semelhante ao trabalho anterior, em que se pode observar o teor de celulose que esta possui originalmente, além de hemicelulose e lignina. Ao empregar a explosão de vapor como pré-tratamento, almejou-se que estes valores fossem modificados a ponto de o teor de celulose aumentar e o dos componentes que cimentam a fibra fossem menores.

**Figura 15:** Imagens obtidas por: (a) ESEM de nanofibras individualizadas, (b) microscopia de força atômica das nanofibras de celulose de PALF, c) ESEM de fibra PALF tratada com ácido.



Fontes: CHERIAN *et al.*, 2010 e CHERIAN *et al.*, 2011.

**Tabela 4:** Propriedades físicas da fibra das folhas da bananeira

Conteúdo de celulose	63-64%
Conteúdo de hemicelulose	19%
Conteúdo de lignina	5%
Teor de umidade	10-11%
Densidade	1,35 g/cm <sup>3</sup>
Resistência à tração	650-750 MPa

Fonte: DEEPA *et al.*, 2011

Na Tabela 5 são apresentadas as composições da fibra das folhas da bananeira antes e após tratamentos de explosão de vapor e branqueamento. Com esses resultados foi possível observar que as fibras das folhas da bananeira bruta possuíam um teor de celulose em torno de 64% e que após o processo de explosão de vapor obteve-se uma quantidade maior. Este resultado mais uma vez foi explicado pelo fato de que tal pré-tratamento resultou em quebra da estrutura lignocelulósica, na hidrólise da hemicelulose e despolimerização de lignina e, dessa forma, esperava-se que os teores de hemicelulose e lignina diminuíssem, aumentando assim o de celulose. Isso porque a explosão de vapor romperia os componentes que cimentam a fibra. De fato, após a explosão os teores de celulose obtidos passaram a 82,4%, enquanto os de hemicelulose e lignina foram de 13,9% e 3,6%, respectivamente.

Após o branqueamento, pode-se notar que os resultados foram ainda melhores, dado que o teor de celulose, antes em torno de 80%, passou a ser 95,9% e de hemicelulose e lignina apresentaram valores menores, de 0,4% e 1,9%, respectivamente. Portanto, o aumento da porcentagem de celulose deve-se à remoção de grande parte dos componentes amorfos pela ação de branqueamento das fibras. De fato, este processo removeu as substâncias que estavam na superfície da fibra e que somente a hidrólise alcalina não

conseguiu dissolver (WEILIN *et al.*, 2006). Entretanto, à medida que o teor de celulose aumentou, a taxa de absorção também cresceu devido à maior exposição de grupos hidroxila que, em meio alcalino, propicia um inchamento na fibra e, portanto, verificou-se um ligeiro aumento no teor de umidade quando comparado à fibra bruta e após outros tratamentos (branqueamento e ácido).

A partir das análises de microscopia eletrônica de varreduras (SEM) das fibras tratadas e não tratadas foi possível avaliar as morfologias das fibras das folhas da bananeira.

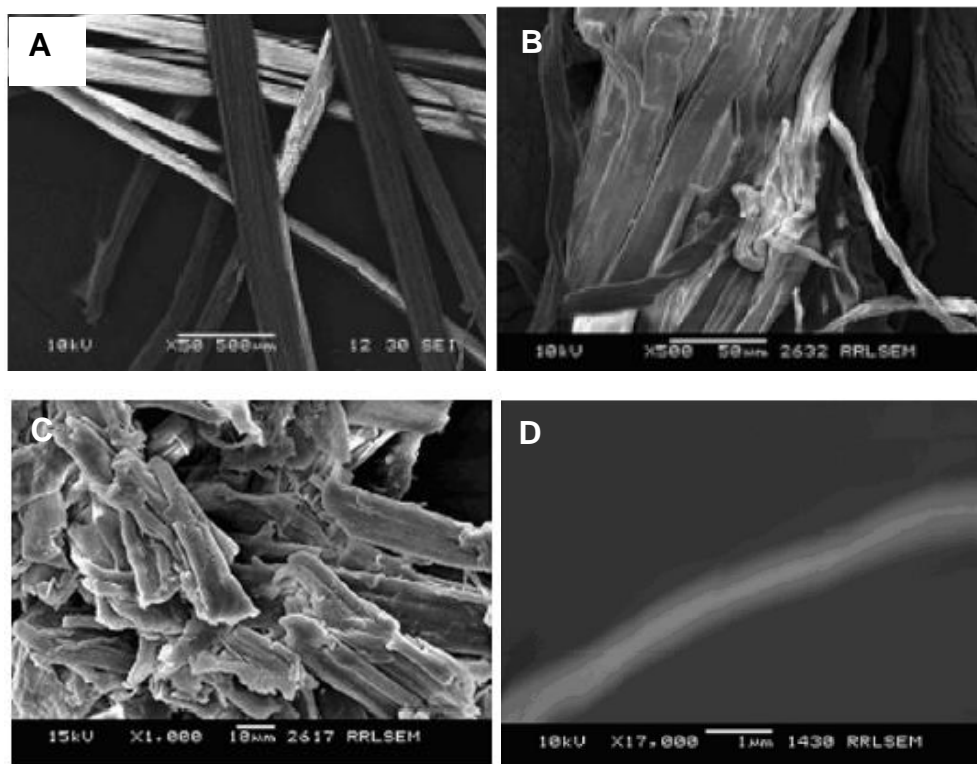
**Tabela 5:** Composição química da fibra das folhas da bananeira bruta, explodida a vapor e branqueada.

<b>Fibra das folhas da bananeira</b>	<b><math>\alpha</math>-Celulose (%)</b>	<b>Hemicelulose (%)</b>	<b>Lignina (%)</b>	<b>Teor de umidade (%)</b>
Bruta	64,0 $\pm$ 2,8	18,6 $\pm$ 1,6	4,9 $\pm$ 0,7	10,4 $\pm$ 0,5
Explodida a vapor	82,4 $\pm$ 2,5	13,9 $\pm$ 0,4	3,6 $\pm$ 0,5	10,5 $\pm$ 0,4
Branqueada	95,9 $\pm$ 0,6	0,4 $\pm$ 0,02	1,9 $\pm$ 0,4	10,5 $\pm$ 0,4

Fonte: DEEPA *et al.*, 2011

Na Figura 16 (a) tem-se a imagem obtida para a fibra bruta e em (b), após a explosão de vapor, sendo possível notar que as primeiras estão mais coesas, indicando que estão cimentadas pelos componentes hemicelulose e lignina. Após a explosão de vapor, as fibrilas obtidas perderam boa parte da cimentação que as unia, indicando maior teor de celulose. Já com o processo de branqueamento (c), as fibrilas foram mais individualizadas e, além disso, o diâmetro foi reduzido, passando de 25  $\mu$ m para 10  $\mu$ m. O resultado da hidrólise ácida realizada após o processo de branqueamento pode ser observado na Figura 16 (d), mostrando que o diâmetro da fibra foi reduzido ainda mais, de 10  $\mu$ m para 1  $\mu$ m.

**Figura 16:** Imagens obtidas por SEM de fibras das folhas da bananeira: brutas (A), explodidas de vapor (B), branqueadas, (C) após tratamento ácido (D)

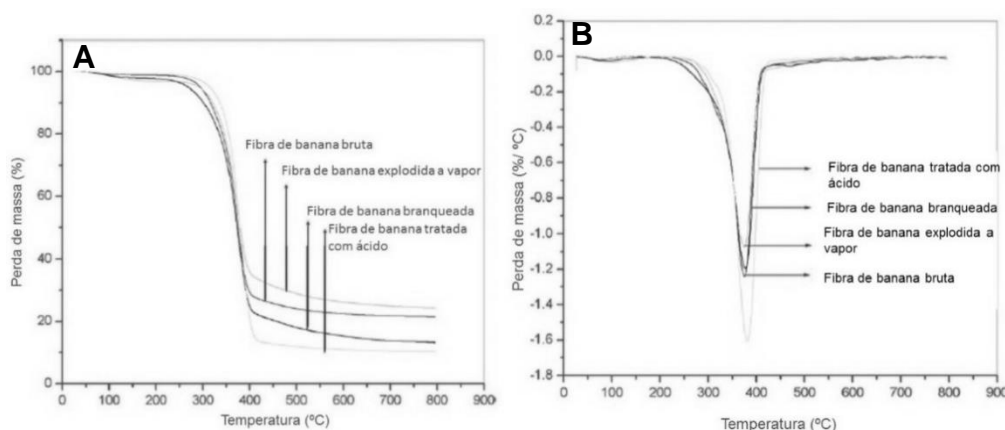


Fonte: DEEPA *et al.*, 2011.

Ao realizar análise termogravimétrica (TGA) das amostras de fibras das folhas da bananeira, ou seja, fibras tratadas e não tratadas, foi possível avaliar as características de degradação dos materiais após os tratamentos e apontar se estes materiais podem ser utilizados como agente de reforço. Os resultados de TGA estão apresentados na Figura 17.

Avaliando as curvas de TGA é possível notar que as fibras vegetais possuem 3 regiões de perda de massa, uma região entre 50 e 100 °C, outra de 200 e 300 °C e por fim, entre 275 e 400 °C. A primeira perda foi associada à evaporação da umidade presente na fibra; a segunda foi atribuída à despolimerização de hemicelulose e clivagem de ligações glicosídicas propiciada pela temperatura (MANFREDI *et al.*, 2006), e a terceira foi conferida à componentes da lignina e à degradação da celulose (ÁLVAREZ e VAZQUEZ, 2004, OUAJAI e SHANKS, 2005).

**Figura 17:** Curvas termogravimétricas das fibras das folhas da bananeira bruta e tratadas (A) TG, (B) DTG



Fonte: adaptada de DEEPA *et al.*, 2011.

Nas curvas de DTG apresentadas na Figura 16b observa-se que há uma perda de massa acentuada na temperatura de 263 °C, devido à degradação da hemicelulose, que possui baixa estabilidade térmica em consequência da presença de grupos acetil (SHEBANI *et al.*, 2008). Para a fibra bruta das folhas da bananeira verificou-se um pico em 374 °C onde há a maior perda de massa (51%), e que se refere à degradação da  $\alpha$ -celulose. Por sua vez, para as fibras tratadas com explosão de vapor esta perda foi observada na temperatura de 373 °C (perda de massa de 43%). Após o branqueamento, o pico aparece em 376 °C (perda de massa de 51%), enquanto para a fibra tratada com ácido esse pico só é observado na temperatura de 380 °C (perda de massa de 52%).

A partir desses dados pode-se produzir a Tabela 6 que mostra o comportamento térmico das fibras não tratadas e tratadas, e constatou-se que a fibra explodida a vapor em que foi realizada a hidrólise ácida após o branqueamento, não possui o pico de absorção de umidade, pois esta passou a ter uma estrutura altamente cristalina, o que foi confirmado pela técnica de AFM.

Através dos dados apresentados anteriormente pode-se concluir que a temperatura de degradação da fibra bruta foi menor que a da fibra tratada com ácido e tal fato se deve à organização estrutural da fibra bruta, onde tem-se uma forte associação entre a hemicelulose e as fibrilas de celulose, resultando em baixa cristalinidade (DUCHESNE *et al.*, 2001), enquanto que as fibras tratadas possuem natureza altamente cristalina (RAY *et al.*, 2002). Essa propriedade observada é importante, pois a realização dos tratamentos permite

que a fibra suporte temperaturas elevadas tal como as condições de processamento de alguns termoplásticos, além de propiciarem a redução do diâmetro das fibras, dificultando sua aplicação em nanocompósitos como elemento de reforço.

**Tabela 6:** Comportamento térmico das fibras das folhas da bananeira não tratadas e tratadas.

<b>Característica das fibras das folhas da bananeira</b>	<b>Temperatura Pico (°C)</b>	<b>Degradação (%)</b>	<b>Conteúdo em cinzas 800°C (%)</b>
Bruta	$374,6 \pm 0,32^a$	$51,3 \pm 0,003$	$24,3 \pm 0,12$
Explodida a vapor	$80 \pm 0,82^b$	$0,60 \pm 0,002$	$21,4 \pm 0,07$
	$373,3 \pm 0,53^a$	$43,6 \pm 0,04$	
Branqueada	$93,9 \pm 0,61^b$	$1,2 \pm 0,01$	$13,2 \pm 0,24$
	$376 \pm 0,46^a$	$51,3 \pm 0,03$	
Tratada com ácido	$380,1 \pm 0,06^a$	$52,2 \pm 0,02$	$10,2 \pm 0,06$

<sup>a</sup>Temperatura máxima correspondente à decomposição térmica de  $\alpha$ -celulose

<sup>b</sup>Temperatura máxima correspondente à evaporação de umidade

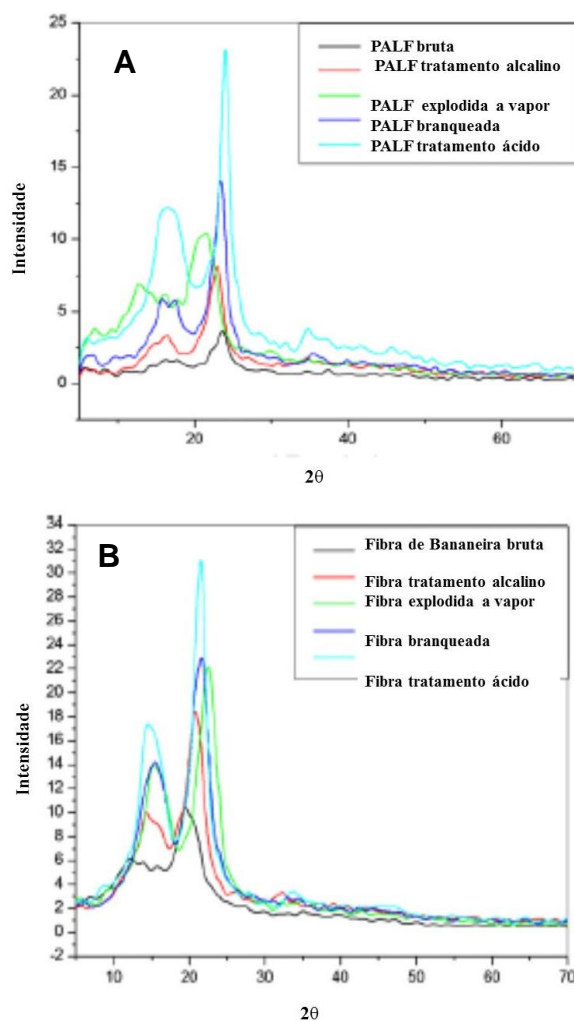
Com a análise de difração de raios X (XRD) foi possível atestar que a cristalinidade das fibras é afetada quando foi realizada a técnica de explosão de vapor. Na Figura 18 são apresentados os difratogramas das fibras de PALF e das fibras da folha de bananeira.

Ao analisar os difratogramas gerados, observa-se que ao retirar os constituintes não celulósicos das fibras, o índice de cristalinidade aumentou, e isto se deveu inicialmente ao tratamento com álcali, em que foi verificada uma melhora à medida que a parede celular diminuiu com o tratamento (MWAIKAMBO E ANSELL, 1999). Dessa forma, tem-se o aumento no índice de cristalinidade, mas que pode diminuir quando utilizadas altas concentrações alcalinas, podendo promover danos à parede celular. Portanto, em diversos trabalhos de pesquisa a concentração de base é de 2%.

A utilização de ácido como tratamento posterior também se mostrou bem eficaz em todas as análises, pois além de desagregar as fibras uma das outras,

auxiliou no aumento da cristalinidade da fibra obtida. Abraham *et al.* (2011) desenvolveram um estudo sobre a análise da concentração de ácido permitida para a explosão de vapor, e observaram que ao utilizar uma concentração de até 10%, o índice de cristalinidade aumentava, enquanto que empregando concentrações próximas a 50% havia uma queda da concentração de celulose. Os autores identificaram que em alta concentração, a celulose pura começa a se degradar e, assim, tem-se a impossibilidade de uso.

**Figura 18:** Difratogramas de raios X da fibra da folha de bananeira (a) e da fibra da folha do abacaxi (b)



Fonte: ABRAHAM *et al.*, 2011.

Na Tabela 7 são mostrados os valores do índice de cristalinidade obtidos para as fibras brutas e após tratamento e então, pode-se verificar que a cristalinidade variou com as condições de tratamento aplicadas.

A cristalinidade obtida foi máxima quando a hidrólise ácida foi realizada nas fibras branqueadas, em que por meio da intensidade dos picos presentes nos difratogramas da Figura 18 é possível notar que tal tratamento não só modificou o diâmetro da fibra, mas também sua cristalinidade. Identifica-se que há a presença do pico principal que não muda de posição, indicando que a celulose presente está na forma cristalina I e não de celulose II (BHATNAGAR e SAIN, 2005).

**Tabela 7:** Índice de cristalinidade das fibras

<b>Fibras</b>	<b>Índice de Cristalinidade (%)</b>
Folha de bananeira bruta	10,5
PALF bruta	11,3
Juta bruta	9,1
<hr/>	
Folha de bananeira explodida a vapor	54,1
PALF explodida a vapor	63,7
Juta explodida a vapor	52,9
<hr/>	
Folha de bananeira branqueada	83,8
PALF branqueada	89,3
Juta branqueada	88,6

Fonte: ABRAHAM *et al.*, 2011

Sabe-se que a celulose possui quatro polimorfos, sendo estes, celulose I, II, III e IV que são distinguíveis na análise de XRD (ISOGAI *et al.*, 1989). A celulose I é a forma cristal nativa, enquanto a II deriva de uma mercerização (tratamento alcalino). Esperava-se, portanto, que após o tratamento com álcali houvesse uma mudança polimórfica do estado cristalino das fibras estudadas. Relata-se na literatura que essa transformação na região cristalina da fibra ocorre em concentrações de até 32% de álcali, e, portanto, como nesse método utilizou-se convencionalmente a concentração de 2%, acreditava-se que essa baixa concentração limitava o acesso à celulose.

Entretanto, observou-se que para a fibra de PALF, que possui maior teor de celulose, uma mudança visível no pico principal ocorreu quando a fibra



passou pelo pré-tratamento de explosão de vapor, apresentando um deslocamento da reflexão para menores ângulos em relação ao pico da fibra bruta. Contudo, essa transformação não foi mantida até o final do isolamento e após o tratamento com ácido a celulose II retornou ao seu estado nativo (celulose I).

Como se pode notar, a explosão de vapor revelou melhoria nas propriedades morfológicas e na estabilidade térmica das fibras, ao ponto que auxiliou no isolamento das microfibrilas de celulose, entretanto, para que este isolamento seja mais efetivo, foram também realizados tratamentos químicos posteriores. Contudo, como o presente trabalho visa a um tratamento por explosão de vapor com maior apelo ambiental, evita-se o emprego de reagentes químicos e, portanto, como meio de explosão será utilizada apenas a água e, para a avaliação da influência de tratamento superficial na fibra empregou-se anidrido acético, pois, este pode reduzir a natureza higroscópica das fibras lignocelulósicas e aumentar a estabilidade dimensional de compósitos pela introdução de grupos funcionais hidrofóbicos (LOPES *et al.*, 2011).

## 2.5 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Segundo Neto e Pardini (2006), um material compósito polimérico é aquele que possui uma fase constituída por um polímero (chamada de matriz) e uma carga dispersa que, geralmente, atua como reforço.

A matriz é a fase contínua na qual as fibras se dispersam, conservando o seu arranjo geométrico e protegendo-as do ambiente exterior. Ela atua também transferindo as tensões impostas para a fase reforço, sendo o fator predominante na escolha da temperatura de processamento do material.

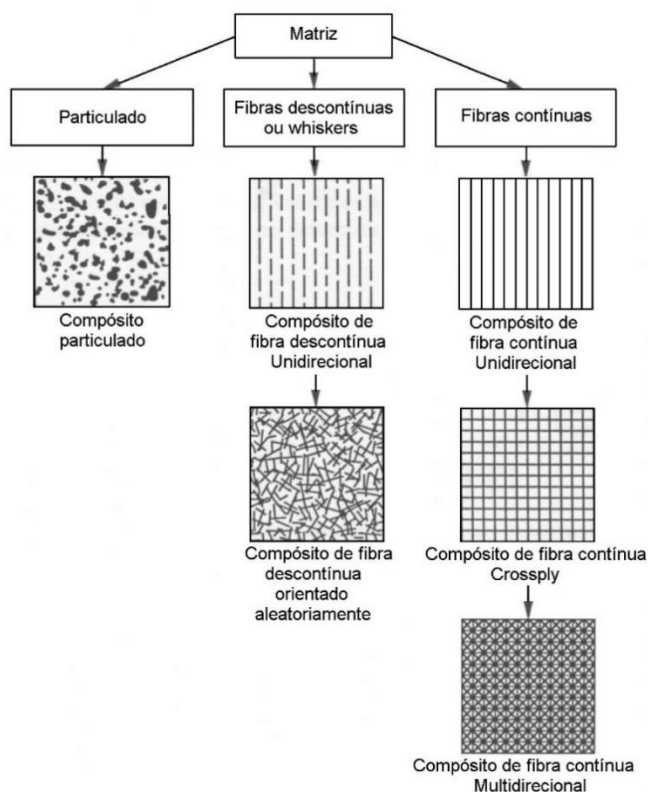
Já a fase dispersa é distribuída na matriz e correntemente é o componente que atua como um reforço ao polímero. A carga, se bem dispersa e compatibilizada, deve contribuir para a resistência mecânica do material e pode ser encontrada como materiais particulados, lamelares, ou na forma de fibras (contínuas ou descontínuas) (NETO E PARDINI, 2006).

As propriedades que tais compósitos venham a desempenhar são dependentes das características das fases que os constituem, assim como das

quantidades relativas de cada componente e da geometria da fase dispersa na matriz (CALLISTER, 2008; HARADA E WIEBECK, 2005).

Os compósitos podem receber três classificações, sendo estas, compósitos carregados com partículas, também chamados de compósitos particulados, compósitos carregados com fibras descontínuas, sendo que essas fibras podem ser unidirecionais ou dispostas aleatoriamente, e compósitos carregados com fibras contínuas, que também podem ser fibras contínuas unidirecionais, bidirecionais ou multidirecionais (PANZERA *et al.*, 2005). As principais classificações são apresentadas na Figura 19.

**Figura 19:** Principais tipos de compósitos



Fonte: Adaptado de RESNAUER, 2011

Há uma crescente tendência no emprego de fibras lignocelulósicas como reforço em compósitos e tal fato se deve à sua flexibilidade durante o processamento, rigidez e baixo custo, tornando-as atraentes para o uso em diversos produtos e fazendo com que o crescimento na busca por tais materiais seja de 80% nos últimos anos, principalmente em matrizes termoplásticas (FARUK *et al.*, 2012).

Outro fator que influenciou em pesquisa e desenvolvimento de compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais foi o apelo ambiental. Isto porque as fibras naturais se apresentam como uma alternativa viável para algumas aplicações comparadas aos compósitos reforçados com fibra de vidro, como pode ser observado na Tabela 8 (BULLIONS et. al., 2006; MULINARI, 2009).

**Tabela 8:** Principais vantagens das fibras naturais quando comparada às fibras de vidro

<b>Propriedades</b>	<b>Fibras Naturais</b>	<b>Fibra de Vidro</b>
Densidade	Baixa	Alto
Reciclabilidade	Sim	Não
Fonte renovável	Sim	Não
Consumo de energia para a produção	Baixo	Não
Abrasividade aos equipamentos	Não	Alto
Risco à saúde quando inalada	Não	Sim
Descarte ambiental	Biodegradável	Não biodegradável

Fonte: WAMBUA; IVENS; VERPOEST, 2003

As fibras naturais, porém, possuem uma característica desvantajosa, que é a sua higroscopicidade em razão de seus constituintes químicos. Dessa maneira, há absorção de umidade nos compósitos que contém fibras naturais, revelando efeitos negativos nas propriedades e conseqüentemente em seu desempenho. De fato, o aumento de umidade decresce suas propriedades mecânicas propiciando a condição necessária para a biodegradabilidade e mudanças em suas dimensões (WANG; SAIN; COOPER, 2006).

Diante disso, as fibras vegetais possuem ainda muitos desafios para tornarem-se largamente utilizadas como materiais de engenharia. Entretanto, o

uso de recursos naturais do país para a produção de materiais poliméricos é uma alternativa de grande importância tecnológica por ser uma fonte renovável, reciclável, contribuindo para o desenvolvimento de um material com boas propriedades físicas e mecânicas e que seja ambientalmente amigável (FRAGA *et al.*, 2006; DEMIR *et al.*, 2006).

Dessa forma, tem-se que o estudo da utilização de fibras vegetais de fontes residuais da agroindústria pode auxiliar na utilização em ampla escala desse tipo de material, assim como tratamentos que agridam menos o meio ambiente. O objetivo desse trabalho é que este material apresente propriedades superiores ao polímero de partida.

## 2.6 MATRIZ POLIMÉRICA

Os plásticos são classificados de duas formas, quanto à sua escala de produção e/ou de acordo com suas propriedades. Quanto à produtividade, têm-se os termoplásticos *commodities*, que configuram o maior volume de fabricação, compreendidos por: polipropileno, polietileno, poli(cloreto de vinila), poli(tereftalato de etileno) (grau garrafa) e poliestireno. Já em função às suas propriedades, que estão inteiramente ligadas à sua aplicação, os plásticos podem ser classificados de acordo com o uso, seja ele comum ou geral, dado que o produto desejado determina a escolha da matriz polimérica, que depende das propriedades físicas, mecânicas e térmicas necessárias, como também do custo associado à fabricação (WIEBECK; HARADA, 2012, MULINARI, 2009).

A matriz utilizada no presente trabalho foi o polipropileno (PP), que é um termoplástico produzido por meio da poliadição empregando catalisadores do tipo Ziegler-Natta e, geralmente, possui massa molar em torno de 80.000 e 500.000. É um polímero semi-cristalino com densidade próxima de 0,90-0,91 g/cm<sup>3</sup>, temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) de -18 °C a 10 °C e temperatura de fusão (T<sub>m</sub>) em 165 °C (CALLISTER, 1997).

O *grade* utilizado neste trabalho foi o polipropileno HP 550R, que é um homopolímero de alta fluidez e de distribuição de massa molar média, indicado para extrusão de fibras para aplicações têxteis e moldagem por injeção de componentes de utilidade doméstica, eletrodomésticos e peças automotivas. As propriedades de controle e típicas desse homopolímero podem ser conferidas na Tabela 9 (BRASKEM, 2015).

A escolha dessa matriz para o compósito se deve às suas características, tais como baixa densidade, alta rigidez, além da facilidade de processamento, dado que, não requer temperaturas muito elevadas frente a outros polímeros, tornando-o capaz de competir com plásticos de engenharia de maior custo, quando usado um agente de reforço (ISHIZAKI *et al.*, 2006; OTA, 2004).

**Tabela 9:** Propriedades de controle e típicas do Polipropileno HP 550R

<b>Propriedade</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidade</b>
Índice de fluidez (230 °C/2,16 kg)	24	g/10 min
Densidade	0,905	g/cm <sup>3</sup>
Módulo de Flexão Secante a 1%	1300	MPa
Resistência à Tração no Escoamento	35	MPa
Alongamento no Escoamento	10	%
Dureza Rockwell (Escala R)	99	-
Resistência ao Impacto Izod a 23°C	20	J/m
Temperatura de Deflexão Térmica a 0,455 MPa	100	°C

Fonte: BRASKEM, 2015

### 3. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo desse trabalho é desenvolver compósitos de polipropileno e celulose nanofibrilada a partir da torta de café verde (TCV), pelo processo de explosão de vapor.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterização da torta de café verde quanto aos seus componentes;
- Determinação dos parâmetros de explosão;
- Obtenção e caracterização da fibra sem tratamento e tratada por explosão de vapor em meio aquoso;
- Avaliar a influência da modificação química superficial com anidrido acético, a fim de evitar aglomeração das fibras ao final do processo.
- Obtenção e caracterização de compósitos à base de polipropileno e as celuloses obtidas, comparando suas propriedades térmicas, morfológicas e mecânicas às do polímero comercial.

### 3.3 JUSTIFICATIVA

O crescente interesse por compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais se deve ao fato da disponibilidade das fibras, que podem advir de várias fontes, seja das folhas, do caule ou até mesmo dos resíduos de materiais lignocelulósicos, como é o caso da fibra da torta de café verde. Além disso, apresentam características interessantes, tais como, são renováveis, econômicas, biodegradáveis e possuem uma vantagem de ordem técnica quando comparadas às fibras de vidro, pois possuem maior facilidade de processamento. E, tendo em vista, que o método de explosão de vapor para obtenção de celulose nanofibrilada requer um gasto energético maior que o de hidrólise, entretanto, esse se apresenta como uma alternativa mais limpa, pois não há o uso demasiado de reagentes químicos e, portanto, se associa melhor com a natureza do presente trabalho.

Dessa forma, tal método será empregado para obtenção das fibras de celulose advindo da torta de café verde, para então inseri-la na matriz de polipropileno.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

Ácido Sulfúrico P. A (96% p/p), Procedência: Sigma-Aldrich.

Álcool Metílico P.A (99,8%), Procedência: Sigma - Aldrich.

Anidrido acético (97%), Procedência: ProQuimios.

Irganox 1076, antioxidante, Procedência: BASF.

Polipropileno, Procedência: Braskem, HP550 R. MFI: 24g/10 min,  $d = 0,905\text{g/cm}^3$ .

Torta de Café Verde, Procedência: Cooperativa Regional de Cafeicultores em Guaxupé- Brasil (Cooxupé).

### 4.2 EQUIPAMENTOS

**Analizador dinâmico-mecânico:** TA Instruments - série Q – modelo Q800.

**Analizador termogravimétrico (TGA):** Q500, TA Instruments;

**Banho ultrassônico:** Q3.8/40, Eco-Sonics;

**Calorímetro de varredura diferencial (DSC) :**TA Instruments – série Q – modelo Q 1000.

**Difratômetro de raios X (XRD):** Rigaku, modelo Miniflex;

Espectrômetro de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR): Perkin-Elmer modelo Frontier FT-IR/FIR.

**Metalizador:** BAL-TEC SCD 005 Sputter Coater com alvo de ouro e sob atmosfera de Argônio ultra puro (Procedência: Linde)

**Microscópio eletrônico de varredura (SEM):** Phenom World, modelo Pro X.

**Mini-extrusora:** Haake Minilab Rheomex (CTW5) da ThermoScientific.

**Misturador Ultraturrax:** Modelo IKA T25 digital DS 32

**Moinho de facas:** Willey da marca Solab, modelo S-30, com peneira de aço de diâmetro de 0,1 mm.

**Prensa Carver:** Carver Laboratory Press.

**Reator:** Capacidade de 1L da BüchiGlassuster.

**Spin coater:** Spi Supplies, KW-4A.

**Máquina de ensaios Emic:** DL3000, célula de carga 25 KN.



## 4.3 MÉTODOS

### 4.3.1 Preparo das amostras de fibras.

As fibras de torta de café verde (TCV) fornecidas pela Cooperativa Regional de Cafeicultores em Guaxupé-Brasil (Cooxupé) foram acondicionadas em tabuleiro metálico e postas em estufa a 40 °C por 24 horas, para posteriormente serem trituradas em moinho de facas do tipo Willey da marca Solab, modelo S-30, sendo recolhidas após passar em peneira de aço de diâmetro de 0,1 mm para melhor homogeneidade do tamanho das fibras.

### 4.3.2 Caracterizações térmicas, de cristalinidade, química e morfológicas dos materiais obtidos.

As fibras tratadas e não tratadas por explosão de vapor d'água, assim como os compósitos produzidos foram caracterizados da seguinte forma, quanto à estabilidade térmica, cristalinidade, composição química e morfologia, utilizando as análises apresentadas a seguir.

#### 4.3.2.1 Análise termogravimétrica

Esta técnica fornece informações quanto à estabilidade térmica dos materiais através de curvas termogravimétricas, que possibilitam a obtenção da temperatura de decomposição *onset* ( $T_{onset}$ ), que é determinada pelo início extrapolado da degradação térmica e que corresponde ao ponto de interseção da linha base, que também é extrapolada antes do evento, com a tangente à curva produzida no seu intervalo, de modo que a reta passa pelo ponto de inflexão (PATNAIK, 2006).

Em linhas gerais, usa-se a  $T_{onset}$  com o propósito de comparação porque esta é mais fácil de determinar do que a temperatura na qual se inicia o processo de decomposição térmica ( $T_i$ ) pela liberação de componente volátil. A  $T_{máx}$  corresponde à temperatura de máxima velocidade de degradação e foi observada como um pico na derivada DTG.

As amostras na forma de pó das fibras e dos compósitos foram caracterizados em equipamento TA -série Q -modelo Q 500 e foram aquecidas na faixa da temperatura ambiente até 700 °C, em atmosfera inerte, com razão de aquecimento de 10 °C/min.

#### 4.3.2.2 Difratometria de raios X

De forma a investigar a influência dos ciclos de explosão na cristalinidade das fibras e a variação da cristalinidade do material polimérico antes e após o processamento, as amostras foram conduzidas a análise de difratometria de raios X.

As amostras em pó das fibras e os filmes dos compósitos produzidos foram submetidos à radiação de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5458 \text{ \AA}$ ). A varredura foi realizada na faixa de  $2\theta$  entre  $5^\circ$  a  $50^\circ$ , em laboratório multiusuário de Análises por Difração de Raios X do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. As condições foram baseadas no material lignocelulósico e a cristalinidade foi calculada através da razão entre a área dos picos cristalino e a área total (PARK *et al.*, 2010).

#### 4.3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

As amostras de fibras em suspensão após 30 min em banho de ultrassom, foram depositadas em substrato de vidro por *Spin Coating* com os seguintes parâmetros, 1º estágio 600 rpm por 12 segundos e segundo estágio com 2200 rpm por 60 segundos para melhor observação da morfologia das fibras, tendo-as mais isoladas no substrato.

Os materiais compósitos por sua vez, foram imersos em nitrogênio líquido e criofaturados após 1 hora. Todas as amostras foram metalizadas em metalizador BAL-TEC SCD 005 Sputter Coater, com alvo de ouro, sob atmosfera de argônio ultra puro por 150 segundos e 30 miliampère. As análises foram realizadas no laboratório de microscopia eletrônica do Centro de Tecnologia Mineral da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

A morfologia dos materiais foi avaliada usando um microscópio Phenom Pro X. As imagens foram obtidas em variadas ampliações.

#### 4.3.2.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de infravermelho das amostras foram registrados no espectrômetro Perkin-Elmer modelo Frontier FT-IR/FIR para avaliar a presença das bandas correspondentes à hemicelulose, celulose e lignina na fibra da torta

de café verde (TCV) e se a explosão de vapor afetou na intensidade dessas bandas, assim como o efeito do tratamento por anidrido acético para a não aglomeração das fibras. Para todos os materiais utilizou-se pastilha de KBr.

#### 4.3.3 Caracterizações mecânicas e calorimétricas dos compósitos produzidos.

##### 4.3.3.1 Análise dinâmico-mecânica

A análise dinâmico-mecânica (DMA) tem como um dos objetivos relacionar as propriedades do material a nível macroscópico, tais como o módulo e relaxações moleculares a mudanças conformacionais.

Tais propriedades dos materiais são avaliadas a partir de uma deformação ou de uma tensão aplicada, com o monitoramento da resposta do material, expressa como tensão ou como deformação, respectivamente. Esses ensaios mecânicos são denominados estáticos, uma vez que é aplicada uma tensão ou deformação constante, ou a taxas constantes ao material.

A técnica de DMA permite uma caracterização mais completa, pois se pode determinar, numa larga faixa de temperaturas, tanto o módulo elástico ( $E'$ ), como o de perda ( $E''$ ). O módulo elástico ou de armazenamento ( $E'$ ) examina a habilidade do material em retornar a energia imposta a ele e reflete a rigidez do material. Já o módulo de perda ou viscoso ( $E''$ ) estuda a energia que o material dissipa ( $E''$ ), é a contribuição do componente viscoso do material. A razão entre esses efeitos é denominada,  $\tan \delta$  ou fator de amortecimento, e é o parâmetro que caracteriza a viscoelasticidade do material, indicando um processo de relaxação (LEE, CHO, HAN, 2008).

Foram realizadas análises dinâmico-mecânicas do polímero puro, bem como dos compósitos preparados, tendo sido conduzidas em aparelho analisador dinâmico-mecânico TA Q800, de -40 a 180 °C, com taxa de aquecimento de 3 °C/min a uma frequência de 1 Hz.

Os corpos de prova de dimensões 13,3x 6,08x 0,60 mm foram preparados por moagem após a extrusão e prensados em prensa hidráulica a 180°C por 10 minutos em pressão de 7000 psi. As medidas foram realizadas no modo de deformação *single cantilever*.

#### 4.3.3.2 Calorimetria de varredura diferencial

A análise de DSC permite obter informações sobre a cristalinidade dos compósitos e comparar o efeito da adição de cargas ao polímero de partida, assim como obter a temperatura de cristalização ( $T_c$ ), grau de cristalinidade ( $X_c$ ) e temperatura de fusão ( $T_m$ ) dos polímeros obtidos. As amostras, na faixa de 3,0 – 4,5 mg, foram aquecidas de  $-40^\circ\text{C}$  a  $220^\circ\text{C}$  com taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  e isoterma de 10 min, sendo resfriada na mesma taxa. A temperatura de fusão ( $T_m$ ) foi determinada a partir da segunda curva de aquecimento. Através da entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ), fornecida por esta técnica, foi possível determinar o grau de cristalinidade das amostras de acordo com a Equação 1.

$$\text{Equação 1: } \% X_c = \left( \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m (100\% \text{ cristalino}) \times W_{PP}} \right) \times 100$$

$$W_{PP} = \frac{m_{PP} - m\% \text{ fibra}}{m \text{ do compósito}}$$

Onde:

$X_c$ : grau de cristalinidade (%);

$\Delta H_m$  (PP 100% cristalino) = 165 J/g (BRANDUP, IMNERGUT, GRULKE, 1998);

$\Delta H_m$ : calor de fusão da amostra (J/g);

$W_{PP}$ : fração de polímero no compósito;

$m_{PP}$ : massa de polipropileno;

$m\% \text{ fibra}$ : massa de fibra referente à concentração utilizada no compósito;

$m_{\text{compósito}}$ : massa do compósito;

#### 4.3.3.3 Ensaio de Tração

Através deste ensaio normalizado é possível determinar as propriedades mecânicas dos compósitos elaborados, tal ensaio promove a ruptura ou grandes deformações nos corpos de prova para avaliar como o material se comporta frente a um esforço. O ensaio é realizado utilizando-se um corpo de prova de formas e dimensões padronizadas, para que os resultados obtidos possam ser comparados, dessa forma, as amostras dos compósitos foram confeccionadas na forma de gravata, tipo V e foram submetidas ao ensaio de tração em equipamento Emic DL3000, com célula de carga de 25 KN. Com velocidade de 10 mm/min sob o método ASTM 638, permitindo medir satisfatoriamente a resistência do material.

Durante o ensaio o equipamento fornece um gráfico que mostra as relações entre a força aplicada e as deformações ocorridas durante o ciclo. Entretanto, para determinar as propriedades do material ensaiado, a relação mais importante é entre a tensão e a deformação. A tensão corresponde à força dividida pela área da seção sobre a qual a força é aplicada. Através da equação 2 é possível definir os valores da tensão e elaborar o gráfico conhecido como tensão- deformação ( DALCIN, 2007).

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

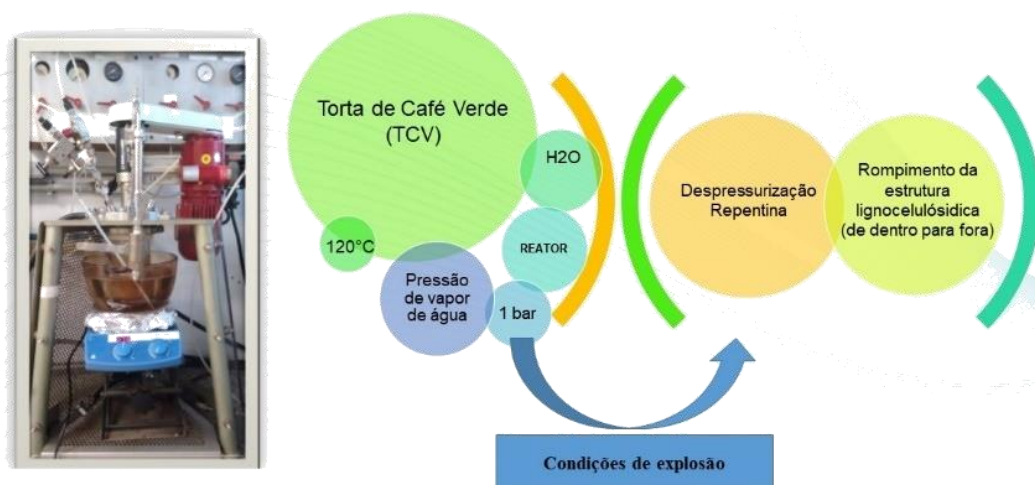
$\sigma$ : Tensão;  
 F: Força;  
 $S_0$ : Área;

#### 4.4 EXPLOSÃO DE VAPOR DAS FIBRAS DA TORTA DE CAFÉ VERDE

Nos itens a seguir, serão descritos as metodologias de tratamento das fibras de TCV por meio da técnica de explosão de vapor.

Na Figura 20 é apresentado o esquema que representa o processo em um reator de escala laboratorial, onde os parâmetros para a explosão de vapor da amostra de torta de café verde a fim de romper a estrutura lignocelulósica foram avaliados no presente estudo.

**Figura 20:** Esquema que descreve o processo de explosão de vapor d'água a 120°C e 1 bar.



Fonte: Elaborado pelo autor

#### 4.4.1 Explosão de vapor a 1 bar, 120 °C, 1/15 m/v de fibra em água (TCV-AP)

No reator foram adicionados 30 gramas de pó de TCV macerado e previamente inchado com 110 mL de água destilada por 24 horas com mais 390 ml de água para a realização da explosão. O sistema foi então fechado e a suspensão de pó da torta de café verde em água ficou em repouso por uma hora para que o banho atingisse a temperatura requerida de 120°C e pressão manométrica de 1 bar sob fluxo de nitrogênio. O sistema foi agitado mecanicamente a 250 rpm, para evitar que as fibras ficassem presas nas paredes do reator e em intervalos de 30 minutos (1 ciclo) o reator foi aberto, realizando a explosão. Fechou-se novamente o reator e aguardou-se a pressão alcançar novamente 1 bar para então liberá-la. Esse procedimento foi realizado por dez vezes a cada ciclo. Ao final de cada ciclo foi retirada uma alíquota para análises subsequentes.

#### 4.4.2 Explosão de vapor a 1 bar, 120 °C, 1/6 m/v de fibra (TCV-AP\_2)

Após a análise do procedimento de explosão proposto anteriormente e das fibras obtidas no processo, decidiu-se diminuir a quantidade de material dentro do reator e o volume de água utilizado para explosão. Dessa forma, foram adicionados 15 gramas de pó da TCV macerado previamente e inchado com 60 mL de água por 24 horas. Posteriormente, foram adicionados 90 ml de água destilada e o material foi alocado no reator, fechando-se o sistema e agitando-o a 250 rpm. A suspensão de pó da TCV em água ficou em repouso por uma hora para que o banho chegasse à temperatura requerida. Em intervalos de tempos (30 min) o reator era aberto, realizando a explosão, fechando-se em seguida e aguardando a pressão chegar novamente a 1 bar para então liberá-la posteriormente, abrindo novamente o reator. Esse procedimento foi realizado por dez vezes a cada ciclo (30 min).

#### 4.4.3 Explosão de vapor a 1 bar, 120 °C, 1/6 m/v de fibra e acetilada ao final (TCV-AAc)

De mesmo modo que o item 4.4.2, foi conduzida a explosão de vapor, entretanto, ao final de quatro ciclos foi realizada a acetilação do material, e para tanto, foi realizada a troca de solvente por meio de borbulhamento suave de gás nitrogênio (N<sub>2</sub>) e adição de 50 ml de metanol, para que então fosse efetuada a acetilação com 18 mL de anidrido acético e 2 gotas de ácido sulfúrico por um período de 3 horas. O tratamento químico proposto foi realizado após análise morfológica das fibras, onde se observou que estas se aglomeravam e, portanto, o estudo de tal tratamento nas fibras, visa à individualização das fibras pelo efeito da acetilação.

#### 4.4.4 Explosão de vapor a 1 bar, 120 °C, 1/6 m/v de fibra e acetilada durante a explosão (TCV-AAc\_Exp).

Da mesma maneira que o item 4.4.2, a explosão foi realizada, porém ao invés de acetilar as fibras após o processo de explosão, todo o sistema de acetilação foi adicionado ao reator e, portanto, as fibras foram acetiladas durante o método. O sólido obtido após explosão foi filtrado e seco e seguiu para caracterizações.

#### 4.4.5 Explosão de vapor a 2 bar, 180 °C, 1/6 m/v de fibra (TCVE2A).

Utilizando a mesma quantidade de matéria e volume de água que o item 4.4.2, realizou-se a explosão de vapor de TCV a 2 bar em intervalos de tempos de 10 minutos (1 ciclo), sob banho de aquecimento a 180°C. Ao final de cada ciclo foi retirada uma alíquota para subseqüentes análises.

#### 4.4.6 Explosão de vapor a 2 bar, 180 °C, 1/6 m/v de fibra e acetilada durante a explosão (TCVE2AAC)

De mesmo modo que o item 4.4.4 foi realizada a explosão de vapor de TCV, entretanto, sob novas condições, a 2 bar, 180°C e ciclos de explosão de 10 min.

Os códigos elaborados estão descritos na tabela 10.

**Tabela 10:** Descrição das amostras de fibras de torta de café verde submetidas à explosão de vapor

<b>Amostra</b>	<b>Tratamento na fibra</b>	<b>Descrição da amostra</b>
TCV	Sem tratamento	Amostra de fibra de torta de café verde - padrão
TCV-A1P	1 bar, 120°C, 1/15 fibra/H <sub>2</sub> O, 30 min ciclo	Com 1 ciclo de explosão
TCV-A2P		Com 2 ciclos de explosão
TCV-A3P		Com 3 ciclos de explosão
TCV-A4P		Com 4 ciclos de explosão
TCV-A5P		Com 5 ciclos de explosão
TCV-A6P		Com 6 ciclos de explosão
TCV- AP final		Amostra final do reator
TCV-A1P_2	1 bar, 120°C, 1/6 fibra/H <sub>2</sub> O, 30 min ciclo	Com 1 ciclo de explosão
TCV-A2P_2		Com 2 ciclos de explosão
TCV-A3P_2		Com 3 ciclos de explosão
TCV-A4P_2		Com 4 ciclos de explosão
TCV-A5P_2		Com 5 ciclos de explosão
TCV-AP_2 final		Amostra final do reator
TCV-AAc	Acetilação final	Com 5 ciclos
TCV-AAc_Exp	Acetilação durante explosão	Com 5 ciclos
TCVE2A1	2 bar, 180°C, 1/6 fibra/H <sub>2</sub> O, 10 min ciclo	Com 1 ciclo de explosão
TCVE2A2		Com 2 ciclos de explosão
TCVE2A3		Com 3 ciclos de explosão
TCVE2A4		Com 4 ciclos de explosão
TCVE2A final		Amostra final do reator
TCVE2AAc1	2 bar, 180°C, 1/6 fibra/H <sub>2</sub> O, 10 min ciclo, acetilada durante explosão	Com 1 ciclo de explosão
TCVE2AAc2		Com 2 ciclos de explosão
TCVE2AAc3		Com 3 ciclos de explosão
TCVE2AAc4		Com 4 ciclos de explosão
TCVE2AAc5		Com 5 ciclos de explosão
TCVE2AAc final		Amostra final do reator

Fonte: Elaborado pelo autor



#### 4.5 PREPARO DOS COMPÓSITOS

Foram preparados compósitos de PP comercial com 2 e 5% m/m de fibras contendo 0,1% m/m de antioxidante Irganox 1076, tendo-se variado a velocidade de rotação dos parafusos da extrusora, e em alguns casos, foi também avaliada a adição de 1% m/m de compatibilizante (PP maleatado) nos compósitos.

Os compósitos foram preparados em extrusora HaakeMiniLab II (Minilab Rheomex CTW5) da ThermoScientific, equipada com dois parafusos contrarrotatórios operando a 60 rpm e temperatura de 180 °C. Somente uma amostra (PP5E2A120) foi preparada operando a 120 rpm. Uma mistura (com massa total de 5 g) contendo o polipropileno comercial HP 550R e com teores de 2 e 5% de fibras de celulose obtidas após o processo de explosão de vapor e 0,1% de antioxidante (Irganox), foi processada por um período de 10 min para cada amostra de compósito. Para avaliar se o uso de compatibilizante revelaria melhoria nas propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos, foram escolhidas as fibras TCV-AP e TCVE2A que foram submetidas à extrusão nas mesmas condições dos outros compósitos, entretanto, com a adição de PP maleatado (Exellor PO1020) na concentração de 1%, como é descrito na Tabela 11.

Foram também preparadas amostras com fibras submetidas ao homogeneizador Ultraturrax antes da extrusão com polipropileno.

**Tabela 11:** Descrição dos compósitos de PP preparados com 2 e 5% de TCV por extrusão (todos os compósitos também foram preparados com 0,1% m/m de Irganox 1076)

<b>Amostra</b>	<b>Descrição da amostra</b>
<b>PP01IRG</b>	PP comercial + 0,1% Irganox 1076
<b>PP2TCV</b>	Idem + 2% TCV sem tratamento
<b>PP5TCV</b>	Idem + 5% TCV sem tratamento
<b>PP2TCV-AP</b>	Idem + 2% TCV explodida a vapor a 1 bar, 120 °C, 1/15 m/v
<b>PP5TCV-AP</b>	Idem + 5% TCV explodida a vapor a 1 bar, 120 °C, 1/15 m/v
<b>PP2TCV-AP_2</b>	Idem + 2% TCV explodida a vapor a 1 bar, 120 °C, 1/6 m/v
<b>PP5TCV-AP_2</b>	Idem + 5% TCV explodida a vapor a 1 bar, 120 °C, 1/6 m/v
<b>PP2TCVAAc</b>	Idem + 2% TCV explodida a vapor a 1 bar, 120 °C, 1/6 m/v e acetilada ao final
<b>PP5TCVAAc</b>	Idem + 5% TCV explodida a vapor a 1 bar, 120 °C, 1/6 m/v e acetilada ao final
<b>PP2TCVAAc_Exp</b>	Idem + 2% TCV explodida a vapor a 1 bar, 120 °C, 1/6 m/v e acetilada durante a explosão
<b>PP5TCVAAc_Exp</b>	Idem + 5% TCV explodida a vapor a 1 bar, 120 °C, 1/6 m/v e acetilada durante a explosão
<b>PP2TCVE2A</b>	Idem + 2% TCV explodida a vapor a 2 bar, 180 °C, 1/6 m/v
<b>PP5TCVE2A</b>	Idem + 5% TCV explodida a vapor a 2 bar, 180 °C, 1/6 m/v
<b>PP2TCVE2AAc</b>	Idem + 2% TCV explodida a vapor a 2 bar, 180 °C, 1/6 m/v e acetilada durante a explosão
<b>PP5TCVE2AAc</b>	Idem + 5% TCV explodida a vapor a 2 bar, 180 °C, 1/6 m/v e acetilada durante a explosão
<b>PP5E2A120</b>	Semelhante ao material PP5TCVE2A com velocidade de rotação de 120 rpm
<b>PP2TCV-AAc_U</b>	Idem + 2% TCV explodida a vapor a 1 bar, 120 °C, 1/6 m/v e acetilada ao final e Ultraturrax por 5 min em 20.000 rpm
<b>PP2TCV-AAc_Exp_U</b>	Idem + 2% TCV explodida a vapor a 1 bar, 120 °C, 1/6 m/v e acetilada durante a explosão e Ultraturrax por 5 min em 20.000 rpm
<b>PP2MA-AP</b>	Idem + 2% de TCV explodida a vapor a 1 bar, 120°C, 1/15 m/v de fibra + 1% de PP maleatado
<b>PP2MA-E2A</b>	Idem + 2% de TCV explodida a vapor a 2 bar, 180°C, 1/6 m/v de fibra + 1% de PP maleatado

Condições de processamento: T: 180°C, 60 rpm por 10 min em extrusora dupla rosca contra rotacional.

Fonte: Elaborado pelo autor

#### 4.5.1 Aparência dos corpos de prova

Os corpos de prova foram confeccionados pelo processo de moldagem por compressão em prensa Carver, nas seguintes condições: prensagem por 10 min em temperatura de 180°C, com 3 min de degasagem.

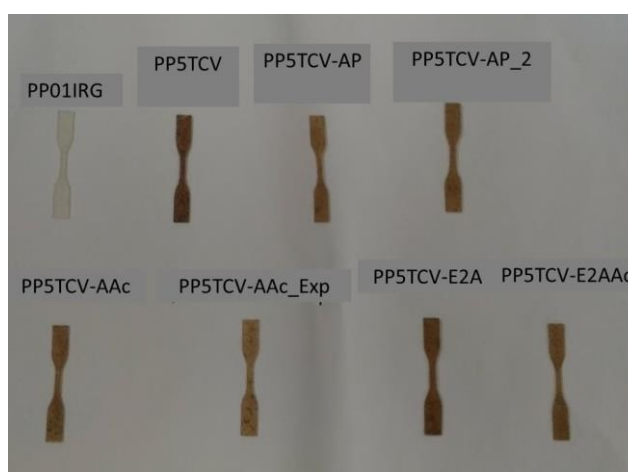
Os corpos de prova para a realização das análises dinâmico-mecânicas e de tração foram confeccionados e a aparência dos mesmos pode ser observada nas Figuras 21 a 23. Em comparação com o PP puro, todos os materiais processados com fibra ficaram amarelados e com pontos mais escuros onde as fibras se concentram.

**Figura 21:** Corpos de prova de polipropileno (PP01IRG) e compósitos com fibras de TCV sem tratamento e tratadas em diferentes processos de explosão de vapor d'água (PP5TCV, PP5TCV-AP, PP5TCV-AP\_2, PP5TCV-AAc, PP5TCV-AAc\_Exp, PP5TCVE2A, PP5TCVE2AAc), da esquerda para a direita, para análise de DMA.



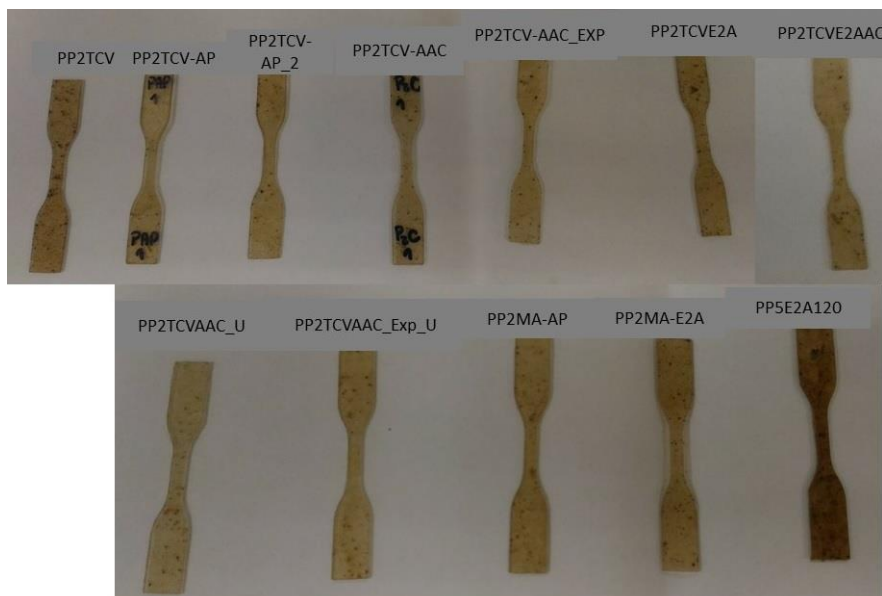
Fonte: Elaborado pelo autor

**Figura 22:** Corpos de prova de polipropileno (PP01IRG) e compósitos com fibras de TCV sem tratamento e tratadas em diferentes processos de explosão de vapor d'água (PP5TCV, PP5TCV-AP, PP5TCV-AP\_2, PP5TCV-AAc, PP5TCV-AAc\_Exp, PP5TCVE2A, PP5TCVE2AAc), respectivamente, para análise de tração.



Fonte: Elaborado pelo autor

**Figura 23:** Corpos de prova de compósitos com 2% de fibras de TCV sem tratamento (PP2TCV) e tratadas em diferentes processos de explosão de vapor d'água (PP2TCV-AP, PP2TCV-AP\_2, PP2TCV-AAC, PP2TCV-AAC\_Exp, PP2TCVE2A, PP2TCVE2AAC, PP2TCVAAC\_U, PP2TCV-AAC\_EXP, PP2MA-AP, PP2MA-E2A) e compósito com 5% de fibra de TCV explodida a 2 bar e extrusada à uma velocidade de rotação de 120 rpm (PP5E2A120), respectivamente, para análise de tração.



Fonte: Elaborado pelo autor

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente serão discutidos os resultados referentes à fibra de torta de café verde (TCV) sem tratamento e às fibras que passaram pelo processo de explosão de vapor, avaliando-se o sucesso do método empregado. Em seguida, será discutido o preparo dos compósitos de polipropileno com as fibras de TCV sem tratamento e as que passaram por explosão de vapor nas concentrações de 2 e 5% m/m e com a adição de 0,1% antioxidante (Irganox 1076). Por fim, serão apresentadas as caracterizações dos compósitos produzidos com a adição dessas fibras modificadas, sendo avaliado também seu desempenho com a adição de 1% m/m de compatibilizante (PP maleatado).

### 5.1 CARACTERIZAÇÕES DA FIBRA DE TORTA DE CAFÉ VERDE

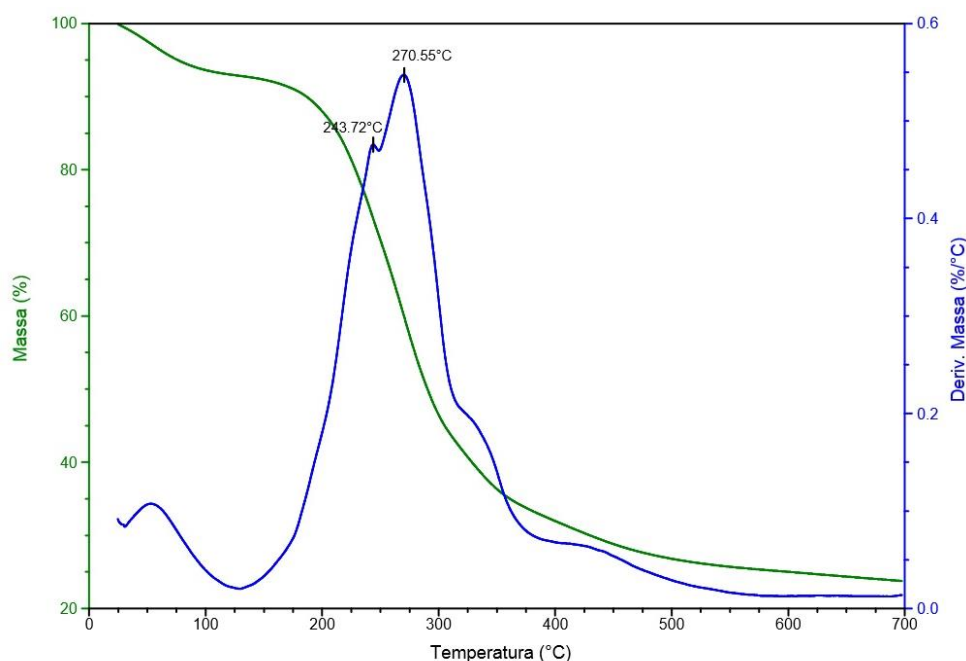
As amostras de fibras foram caracterizadas por análise termogravimétrica, difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e por espectroscopia no infravermelho e os resultados apresentados estão descritos nos itens a seguir.

### 5.1.1 Análise termogravimétrica

A Figura 24 apresenta as curvas termogravimétricas em atmosfera inerte para a fibra bruta de TCV, e a Tabela 12, os respectivos estados térmicos. Na curva apresentada foi observada uma pequena perda de massa iniciada abaixo de 100 °C, atribuída a evaporação de água devido à presença de umidade, típica de fibras lignocelulósicas.

Foram observados três estados térmicos principais, além da perda de umidade, indicando a presença dos três constituintes majoritários das fibras lignocelulósicas, sendo estes, hemicelulose, celulose e lignina. De acordo com a curva de DTG, nota-se a presença de duas temperaturas de máxima taxa de decomposição térmica ( $T_{\max}$ ) muito próximas que ocorre em torno de 244 e 270°C.

**Figura 24:** Análise termogravimétrica (TG/DTG) da amostra de torta de café verde



Fonte: Elaborado pelo autor

**Tabela 12:** Dados retirados do gráfico de TG/DTG da fibra de TCV

Amostra	Teor de Umidade (%)	$T_{\text{onset}}$ (°C)	$T_{\text{máx}}$ (°C)	Resíduo (%)
TCV	7,0	221	270	23,8

Fonte: Elaborado pelo autor

Observando a curva de DTG, pode-se afirmar que a  $T_{max}$  a 270 °C, com maior intensidade, está relacionada majoritariamente à decomposição da celulose e o evento que aparece abaixo dessa temperatura corresponde à decomposição da hemicelulose, que é mais termicamente instável (MANFREDI *et al.*, 2006). A ampla faixa de decomposição térmica da lignina indica que os dois eventos com picos em 340 e 430 °C correspondem à decomposição da lignina, que comumente é reportado como sendo na faixa entre 150 °C a 900 °C (YANG *et al.*, 2007).

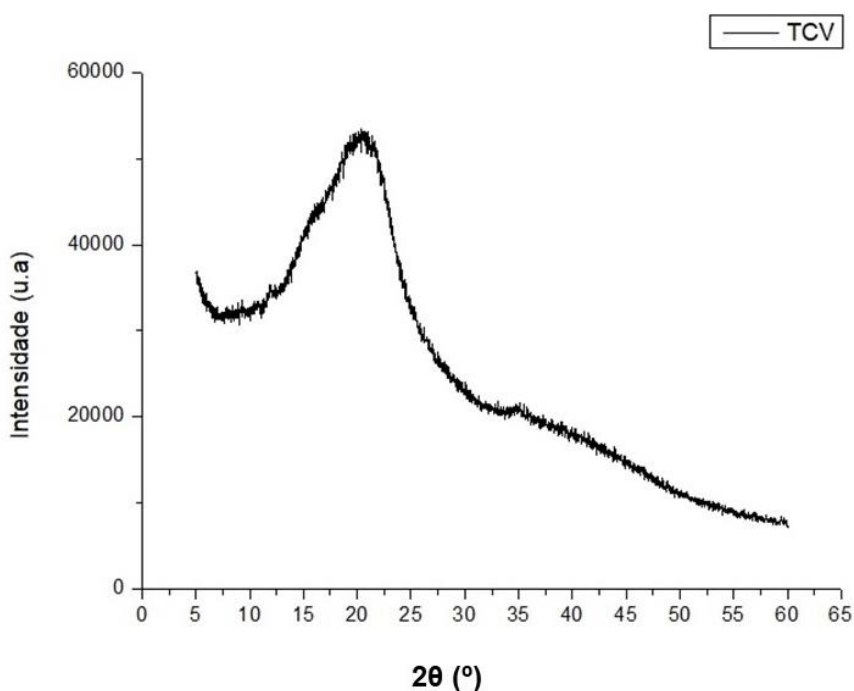
Por sua vez, o teor de resíduo a 700 °C é elevado, 23,8%, indicando a coqueificação na pirólise da fibra.

Pode-se observar que a fibra de TCV possui elevados teores de hemicelulose.

### 5.1.2 Análise de difração de raios X

As análises de difração de raios X foram realizadas com o objetivo de estudar o comportamento da cristalinidade da fibra de TCV original, não tratada. A Figura 25 mostra o difratograma obtido para a fibra de TCV.

**Figura 25:** Difratograma de raios X da amostra de torta de café verde



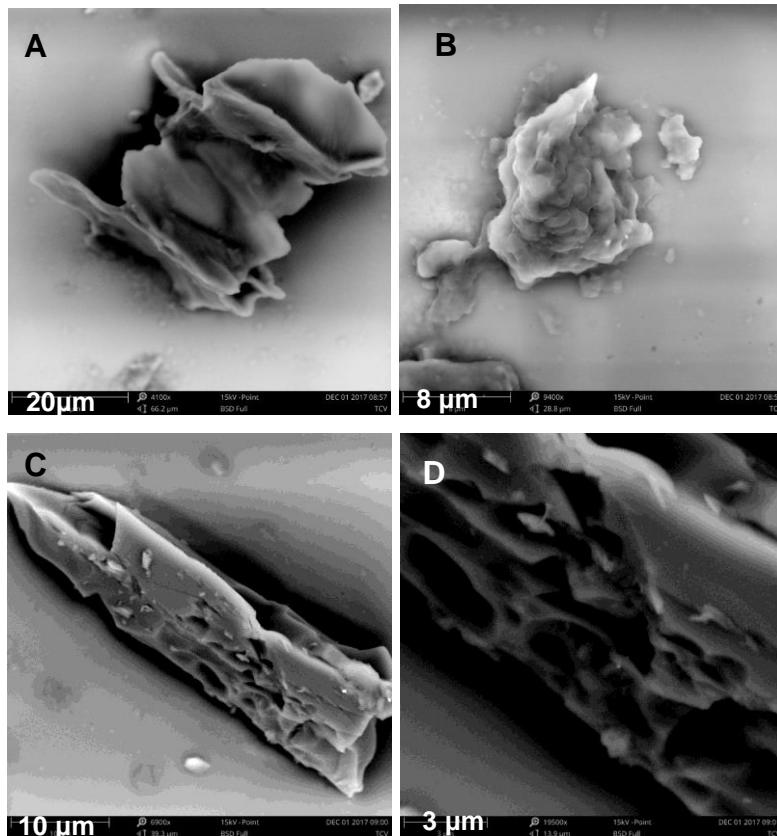
Fonte: Elaborado pelo autor

Através do difratograma pode-se notar que a amostra apresenta um perfil amorfo, em que não é possível observar os padrões de difração típicos de estruturas cristalinas de celulose do tipo I relatados para materiais lignocelulósicos, com os principais picos de difração nos ângulos  $2\theta$  em  $15,8^\circ$  e  $20,6^\circ$ , geralmente atribuídos aos planos de difração 101 e 002 da celulose, respectivamente (CHEN *et al.*, 2007). O anexo 2A mostra detalhes dos resultados da análise.

### 5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 26 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para as fibras brutas de TCV. Observa-se que a fibra apresenta superfície rígida, compacta e irregular. A fibra de TCV, portanto, se mostra com tamanho médio de  $30\ \mu\text{m}$ . Portanto, objetiva-se que com a explosão de vapor, a superfície seja modificada por meio da severidade do processo e que o tamanho da fibra seja reduzido.

**Figura 26:** Imagens de SEM das amostras de torta de café verde (TCV). Aumentos nominais de (A) 4100x, (B) 9400x, (C) 6100x e (D) 19500x, respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor

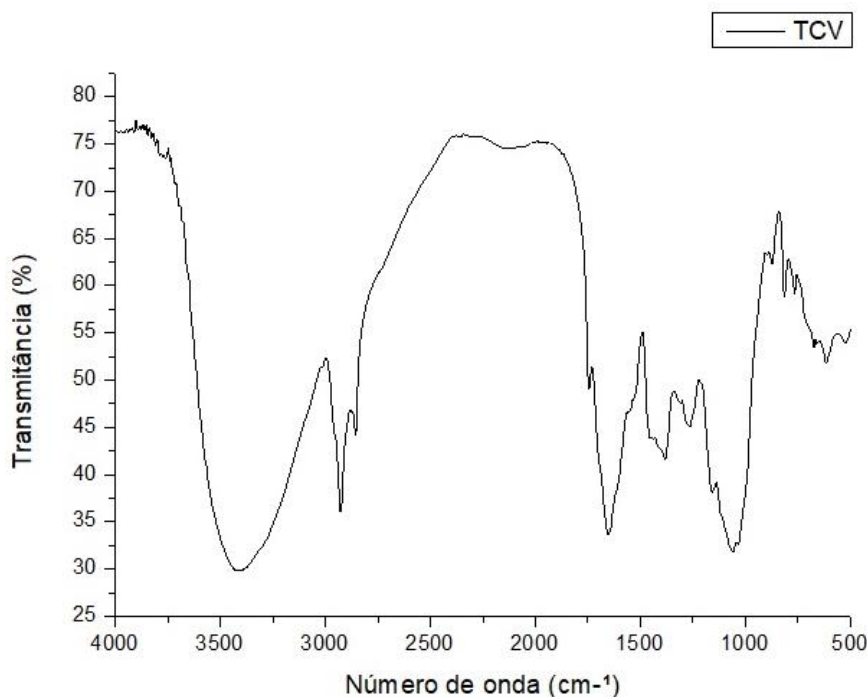
#### 5.1.4 Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia de infravermelho indica as principais características de grupos funcionais dos componentes das fibras lignocelulósicas. A Figura 27 ilustra o espectro de transmitância da fibra bruta na região do infravermelho e o *fingerprint* da região entre os números de onda  $2000\text{ cm}^{-1}$  a  $780\text{ cm}^{-1}$ .

A Tabela 13 sumariza as principais bandas obtidas no espectro de FTIR e suas atribuições. Pode-se notar que para a fibra bruta, a absorção com máximo em  $3407\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento OH nos grupamentos ligados a anéis aromáticos e cadeias alifáticas. A banda em  $1741\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a cetonas não conjugadas ou grupos carboxílicos de ácidos ou ésteres, que corresponde ao estiramento C=O dos grupos carboxílicos e ácido ferúlico. (SUN *et al.*, 2004).

A banda em  $1378\text{ cm}^{-1}$  é típica da celulose cristalina e corresponde à deformação angular das ligações C-OH e HC-C e o estiramento C-O-C apresentado, com absorção em cerca de  $1062\text{ cm}^{-1}$  é devido à presença dos xilanos da hemicelulose (LUDUEÑA *et al.*, 2013; JIN *et al.*, 2009).

**Figura 27:** Espectro de FTIR da fibra de TCV.



Fonte: Elaborado pelo autor



**Tabela 13:** Bandas características de absorção na fibra de torta de café verde (TCV)

<b>Absorção (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Atribuição</b>	<b>Espécie Química</b>
3407	v Estiramento Axial de (O-H)	Água α celulose
2928	v Estiramento axial (CH <sub>2</sub> )	Celulose e hemiceluloses
1741	v Estiramento do grupo carbonila (C=O)	Hemiceluloses
1651	Dobramento (O-H)	Água absorvida
1378	Vibração de dobramento no plano (CH <sub>2</sub> ) e (O-H)	Celulose
1260	δ Deformação simétrica e assimétrica (C-H)	Celulose e hemicelulose
1152	Estiramento v (C-O-O)	Hemicelulose e lignina
1062	Vibrações de anel e grupos laterais (C- H), Deformações de ligações (C-C), (C- OH)	Celulose e hemicelulose Polissacarídeos
813	Deformação γ (C-H) e (C-O-C) Estiramento (C-C-H)	Celulose amorfa

v Estiramento simétrico, γ Deformação angular fora do plano, δ Deformação angular no plano.

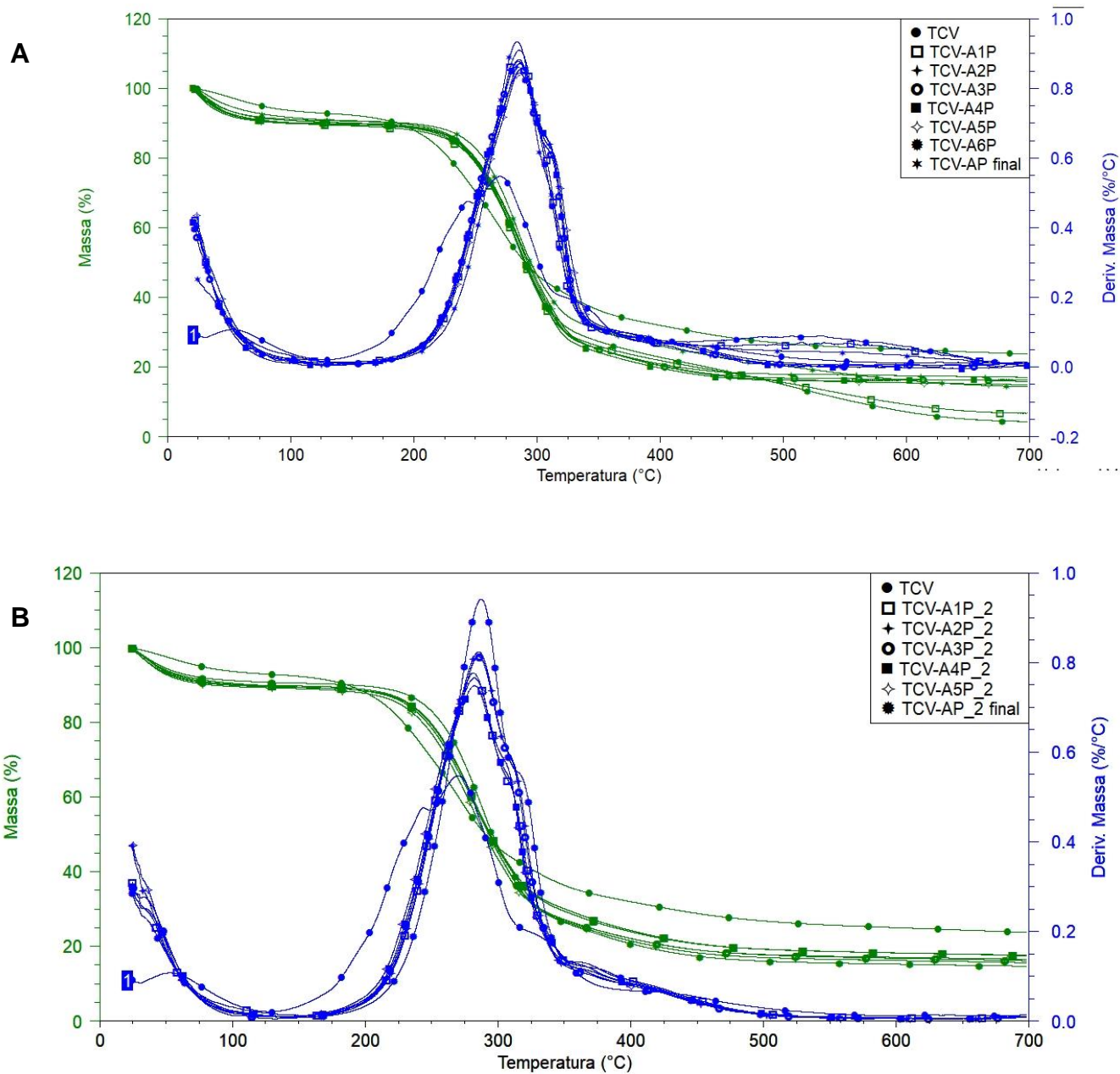
Fonte: Elaborado pelo autor

## 5.2 CARACTERIZAÇÕES DAS FIBRAS APÓS O PROCESSO DE EXPLOSÃO DE VAPOR

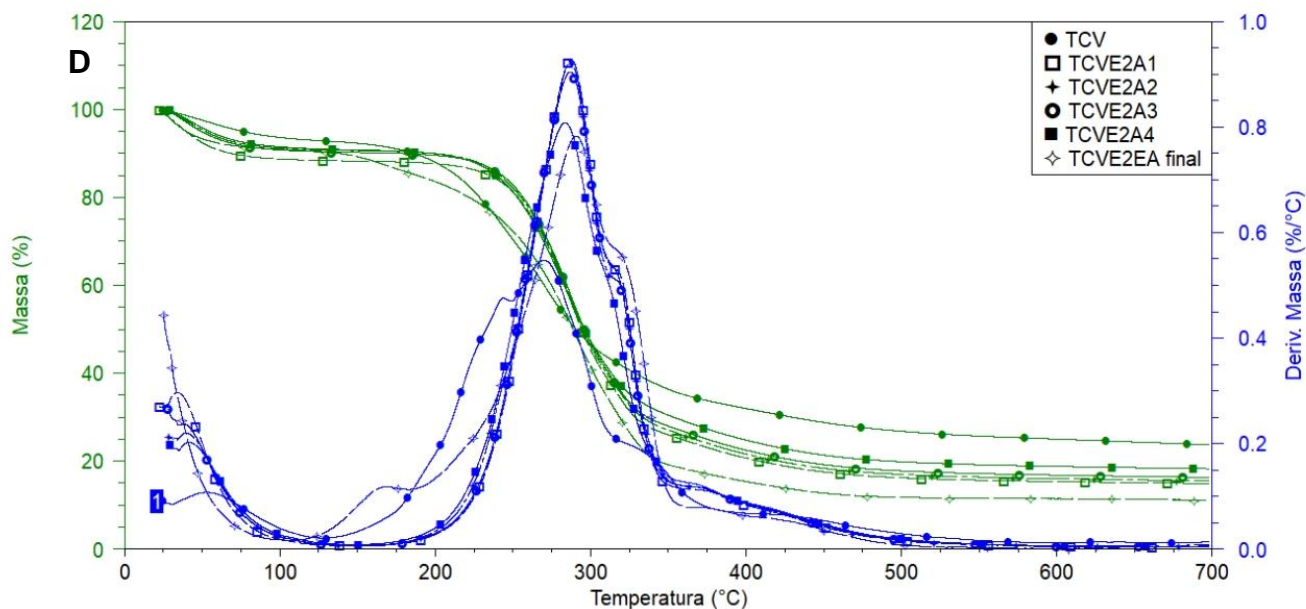
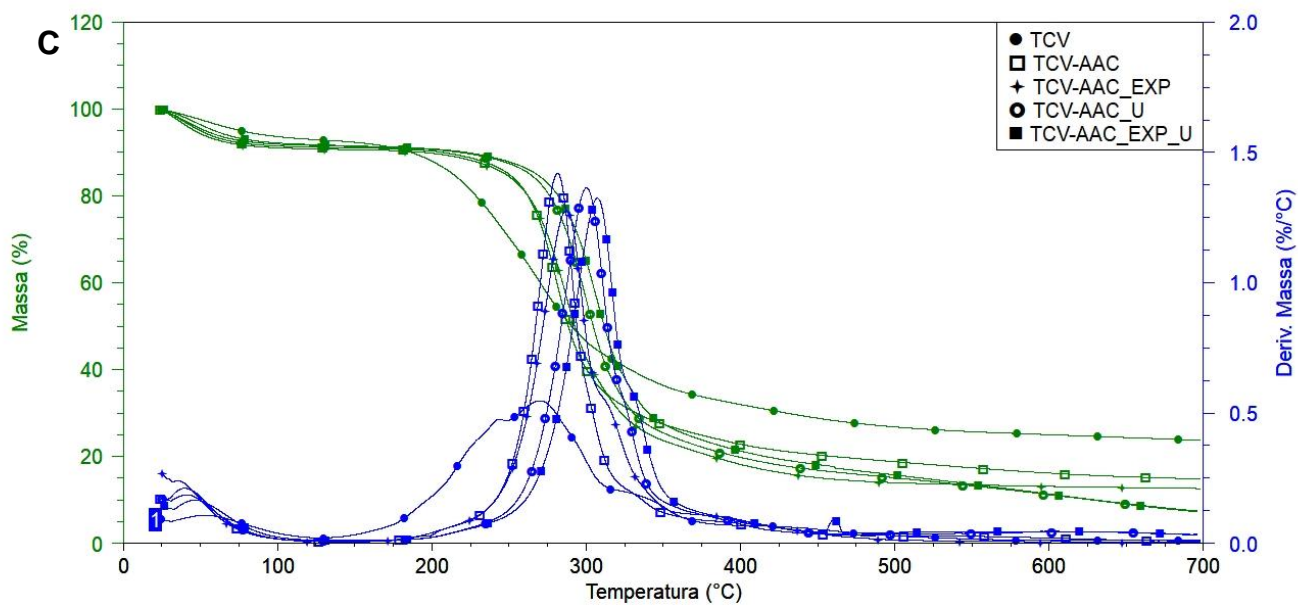
### 5.2.1 Análise termogravimétrica

As estabilidades térmicas das fibras explodidas a vapor em diferentes metodologias foram investigadas, assim como a influência do número de ciclos de explosão com a finalidade de se aumentar sua propriedade térmica, que é comparada na Figura 28 e seus estados térmicos estão descritos na Tabela 14.

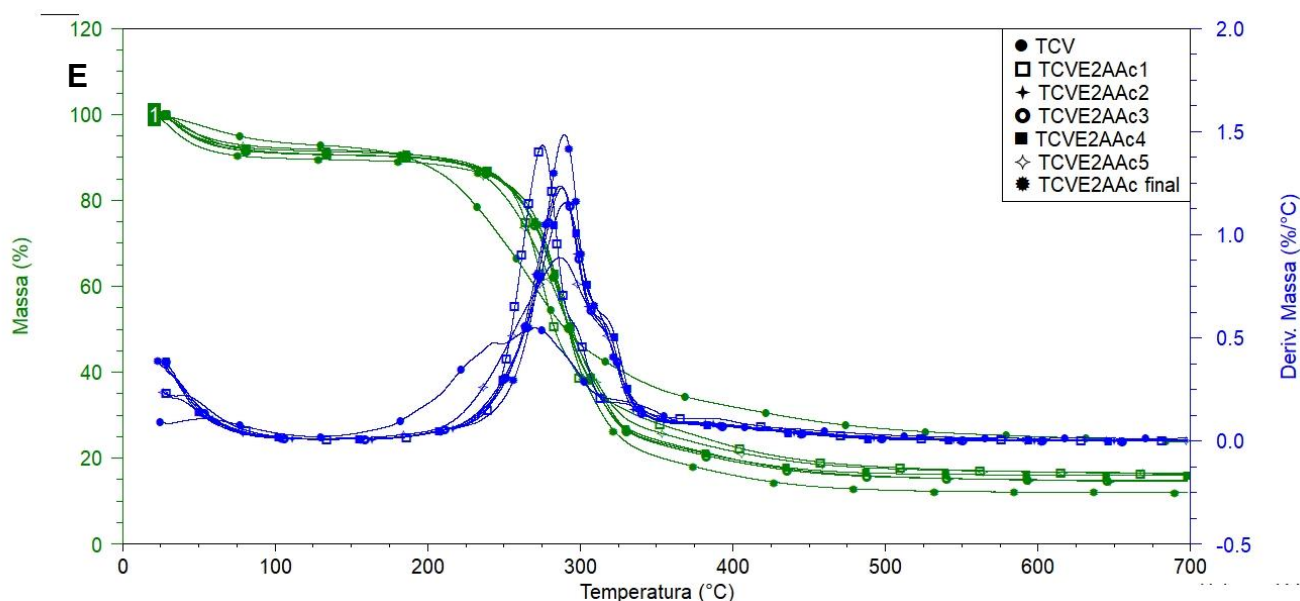
**Figura 28:** Análise termogravimétrica (TG/DTG) das amostras de torta de café verde em diferentes ciclos de explosão: amostras (A) TCV-AP, (B) TCV-AP\_2 (C) das explosões acetiladas (D) TCVE2A (E) TCVE2AAc



**Figura 28:** Análise termogravimétrica (TG/DTG) das amostras de torta de café verde em diferentes ciclos de explosão: amostras (A) TCV-AP, (b) TCV-AP\_2 (c) das explosões acetiladas (d) TCVE2A (e) TCVE2AAc (continuação)



**Figura 28:** Análise termogravimétrica (TG/DTG) das amostras de torta de café verde em diferentes ciclos de explosão: amostras (A) TCV-AP, (b) TCV-AP\_2 (c) das explosões acetiladas (d) TCVE2A (e) TCVE2AAc (continuação)



Fonte: Elaborado pelo autor

Em todas as curvas termogravimétricas foi observada uma pequena perda de massa, iniciada abaixo de 100°C, que remete à evaporação de voláteis de baixa massa molar, como a água (SUNG e SEO, 2008; GÓMES-SIURANA *et al.*, 2013). Pode-se constatar que, conforme a fibra foi submetida às explosões, o teor de umidade adsorvida na fibra seca foi aumentado após todas as metodologias realizadas, e esta observação é atribuída à característica hidrofílica da celulose. Como o tratamento por explosão de vapor propicia o rompimento da estrutura de dentro para fora, as microfibrilas de celulose ficam mais expostas e, portanto, há uma retenção maior de umidade em sua superfície.

Pode-se perceber também que a fibra de TCV apresentou o pico de DTG principal bem largo (Figura 28A), que se estreitou nos procedimentos mais rigorosos de explosão (Figura 28 B e C), que significa que há perda de componentes da fibra com a explosão de vapor. O início da degradação da celulose ocorreu na faixa de 240 a 260 °C e a  $T_{max}$  foi entre 280 e 290 °C para as fibras submetidas à explosão. Portanto, observou-se que as amostras explodidas possuem uma temperatura de degradação maior que a amostra

padrão (TCV), evidenciando maior estabilidade térmica das fibras após tratamento (SUNG e SEO, 2008; GÓMES-SIURANA *et al.*, 2013).

**Tabela 14:** Dados relativos às curvas de TG e DTG dos ciclos de explosão de vapor de todas as amostras de fibras.

<b>Amostra</b>	<b>Tratamento da fibra</b>	<b>Teor de Umidade (%)</b>	<b>T<sub>onset</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>máx</sub> (°C)</b>	<b>Resíduo (%)</b>
<b>TCV</b>	-	<b>7,0</b>	<b>221</b>	<b>270</b>	<b>23,8</b>
TCV-A1P	1 bar, 120 °C, 1/15 fibra/H <sub>2</sub> O, 30' ciclo	10,3	249	285	6,8
TCV-A2P		9,2	246	286	17,1
TCV-A3P		9,6	246	285	15,8
TVC-A4P		9,9	247	285	16,4
TCV-A5P		10,3	249	287	14,9
TCV-A6P		9,9	246	285	4,6
TCV-AP final		8,9	252	284	14,3
<b>TCV-A1P_2</b>	1 bar, 120 °C, 1/6 fibra/H <sub>2</sub> O, 30' ciclo	<b>10,1</b>	<b>244</b>	<b>280</b>	<b>17,4</b>
<b>TCV-A2P_2</b>		<b>10,3</b>	<b>247</b>	<b>284</b>	<b>15,7</b>
<b>TCV-A3P_2</b>		<b>10,0</b>	<b>246</b>	<b>285</b>	<b>16,1</b>
<b>TCV-A4P_2</b>		<b>10,2</b>	<b>242</b>	<b>281</b>	<b>17,6</b>
<b>TCV-A5P_2</b>		<b>10,7</b>	<b>242</b>	<b>281</b>	<b>16,4</b>
<b>TCV-AP_2 final</b>		<b>9,2</b>	<b>254</b>	<b>287</b>	<b>14,6</b>
TCV-AAc	Acetilação final	8,8	260	287	12,6
<b>TCV-AAc_Exp</b>	Acetilação durante explosão	<b>9,2</b>	<b>261</b>	<b>287</b>	<b>12,6</b>
TCVE2A1	2 bar, 180 °C, 1/6 fibra/H <sub>2</sub> O, 10' ciclo	11,5	252	287	14,9
TCVE2A2		9,1	252	287	15,5
TCVE2A3		9,6	252	287	16,3
TCVE2A4		8,9	245	283	18,2
TCVE2Afinal		9,4	241	290	11,0
<b>TCVE2AAc1</b>	2 bar, 180 °C, 1/6 fibra/H <sub>2</sub> O, 10' ciclo Acetilada na explosão	<b>9,1</b>	<b>255</b>	<b>275</b>	<b>16,3</b>
<b>TCVE2AAc2</b>		<b>9,3</b>	<b>260</b>	<b>287</b>	<b>14,5</b>
<b>TCVE2AAc3</b>		<b>9,2</b>	<b>260</b>	<b>288</b>	<b>14,8</b>
<b>TCVE2AAc4</b>		<b>8,6</b>	<b>259</b>	<b>290</b>	<b>15,9</b>
<b>TCVE2AAc5</b>		<b>8,0</b>	<b>247</b>	<b>286</b>	<b>16,5</b>
<b>TCVE2AAc final</b>		<b>10,4</b>	<b>266</b>	<b>289</b>	<b>12,0</b>

Fonte: Elaborado pelo autor

Destaca-se que em todas as metodologias de explosão de vapor d'água realizadas, a temperatura na qual a taxa de degradação é máxima atingiu valores em torno de 287-290 °C, indicando remoção parcial dos componentes amorfos hemicelulose e lignina. Entretanto, tal temperatura não foi alcançada em um mesmo ciclo de explosão para todas as metodologias e, portanto, o tempo é um fator importante para a obtenção dessa estabilidade da fibra. A permanência da mesma após um tempo ótimo pode resultar em perda de propriedade da fibra, uma vez que foi observada diminuição da temperatura de degradação nos últimos ciclos de explosão.

Portanto, verifica-se que o teor de umidade aumentou da fibra original para a fibra da série TCV-AP e ainda mais para as fibras da série TCV-AP\_2 (com menos água no reator de explosão), mostrando que houve aumento do teor de celulose (componente mais hidrofílico) na fibra. Da mesma forma, também aumentou a  $T_{\text{onset}}$  e  $T_{\text{max}}$  nesses processos de tratamento, devido à remoção principalmente da hemicelulose, que é o componente menos termicamente estável. Além disso, o teor de resíduos diminuiu com a explosão de vapor, indicando remoção de componentes da fibra, que diminuiu o teor de coque na pirólise.

Além disso, a explosão na condição mais rigorosa de pressão e temperatura (série TCVE2A) fica evidente que as fibras atingem temperaturas de degradação maiores e menor resíduo (comparadas com a série TCV-AP\_2), o que mostra que essas condições melhoraram as características das fibras ainda mais, mesmo que o teor de umidade não tenha sido tão elevado. É possível que nessas condições esteja ocorrendo acetilação da fibra no meio reacional, mesmo sem adicionar anidrido acético, o que a torna menos hidrofílica. Esta mesma condição foi escolhida para realizar explosões na presença de anidrido acético (EL HAGE *et al.*, 2010).

Sobre o efeito da acetilação na estabilidade térmica adquirida pelas fibras, tem-se que a perda de massa se deu de forma contínua e acelerada com  $T_{\text{max}}$  em 287 °C quando submetida à explosão a 1 bar, 120 °C e ciclos de explosão de 30 min (tanto TCV-AAc como TCV-Ac exp), enquanto a  $T_{\text{max}}$  atingiu 290 °C na explosão nas condições de 2 bar, 180 °C e após 4 ciclos de explosão de 10 min (TCV2AAc4). Aparentemente não houve distinção entre os tratamentos de acetilação após (TCV-AAc) ou durante a explosão de vapor

(TCV-AAc\_Exp), somente o teor de umidade da primeira foi menor, o que pode estar relacionado à maior área exposta da fibra para esterificação, aumentando sua hidrofobização. Outro impacto do tratamento de acetilação foi o retardamento da decomposição térmica das fibras, dado que sem o tratamento, esta começava em 246 °C e após o tratamento (TCV-AAc, TCV-AAc\_Exp e TCVE2AAc), passou a temperaturas maiores, variando de 260 a 266 °C.

Dentre as metodologias realizadas de explosão de vapor da fibra de TCV, aquelas realizadas a 2 bar, 180 °C e em ciclos de 10 min (TCVE2A e TCVE2AAc) atingiram maior estabilidade em menor tempo de tratamento, e este fato é atribuído à severidade do processo, pois as fibras são submetidas a uma pressão de vapor maior e a descompressão se dá mais abruptamente.

### 5.2.2 Análise de difração de raios X

As análises de difração de raios X para as diferentes metodologias de explosão de vapor da fibra de TCV são apresentadas na Figura 29 e na Tabela 15, com o propósito de avaliar o comportamento da cristalinidade das fibras não tratadas e tratadas.

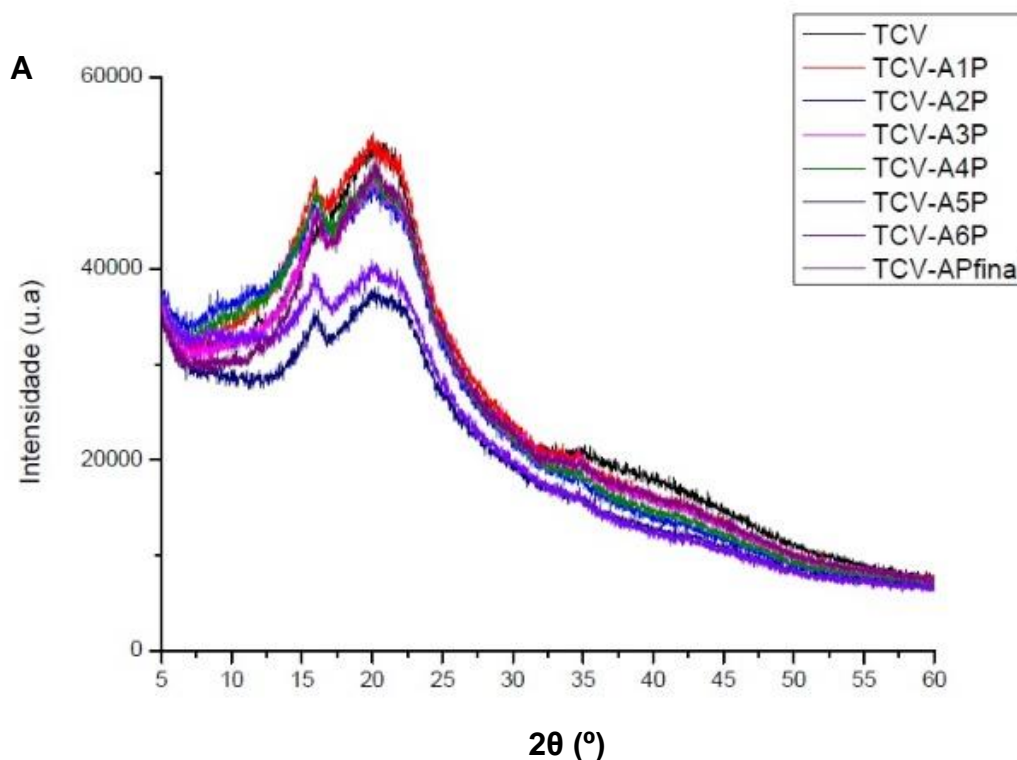
Os perfis de difração de raios X de todas as amostras tratadas por explosão de vapor mostraram-se semelhantes, apresentando, portanto, valores típicos de estruturas de celulose do tipo I com os principais picos de difração em 15,8-16,3° e 20,0-20,6°, atribuídos aos planos 101 e 002, respectivamente (NETO, 2016, BORYSIK; GARBARCZYK, 2003).

Os índices de cristalinidade das fibras tratadas em diferentes metodologias foram de 50,7% para a fibra bruta; 58,4% para TCV-AP; 68,4 para TCV-AP\_2; 57,4% para TCV-AAc; 61,1% para TCV-AAc\_Exp; 75,3% para TCVE2A e 66,4% para TCVE2AAc. O aumento da cristalinidade foi bastante alto e foi creditado ao efeito do tratamento de explosão de vapor na solubilização parcial dos componentes amorfos da fibra (CORRALES *et al.*, 2012; GUILHERME *et al.*, 2015 e ASADA *et al.*, 2015), aumentando o teor de celulose, que é o componente de reforço ao polímero. De acordo com Perrone *et al.* (2016), esse aumento da cristalinidade em materiais lignocelulósicos pré-tratados não necessariamente indica que ocorreu alterações na estrutura cristalina da celulose, mas sim a extração de componentes amorfos da fibra.

Nas condições de explosão mais rigorosas (2 bar, 180 °C), houve maior aumento em IC, chegando a 75%. Notou-se também que as fibras que sofreram acetilação com anidrido acético tiveram a cristalinidade reduzida. A acetilação da superfície da fibra leva à redução da cristalinidade da celulose devido à dificuldade da cadeia se organizar melhor na presença desses grupos acetila no lugar de hidroxila, além de se evitar as ligações de hidrogênio intermoleculares.

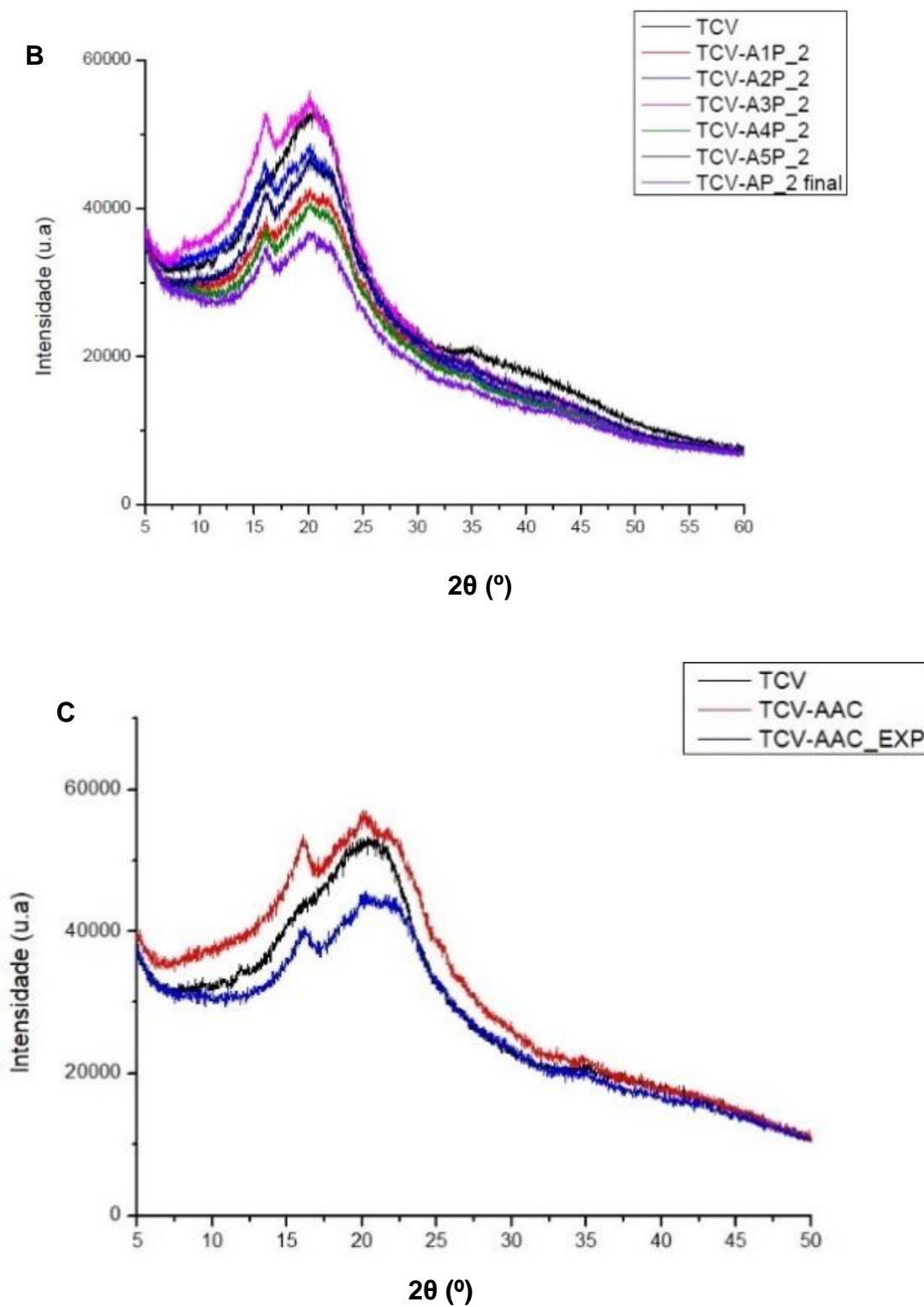
Segundo Rong *et al.* (2001) as fibras vegetais acetiladas podem apresentar reduções em IC em virtude da ação de grupos acetil sobre as cadeias de celulose, pela diminuição de sua regularidade molecular. Dessa forma, a região cristalina ordenada por microfibrilas de celulose pode ser alterada, gerando regiões menos ordenadas e, por consequência, tem-se a redução do índice de cristalinidade (MELO, 2016).

**Figura 29:** Difratogramas de raios X das amostras de torta de café verde em diferentes ciclos de explosão. Amostras (a) TCV-AP; (b) TCV-AP\_2; (c) de TCV acetiladas; (d) TCVE2A; (e) TCVE2AAC

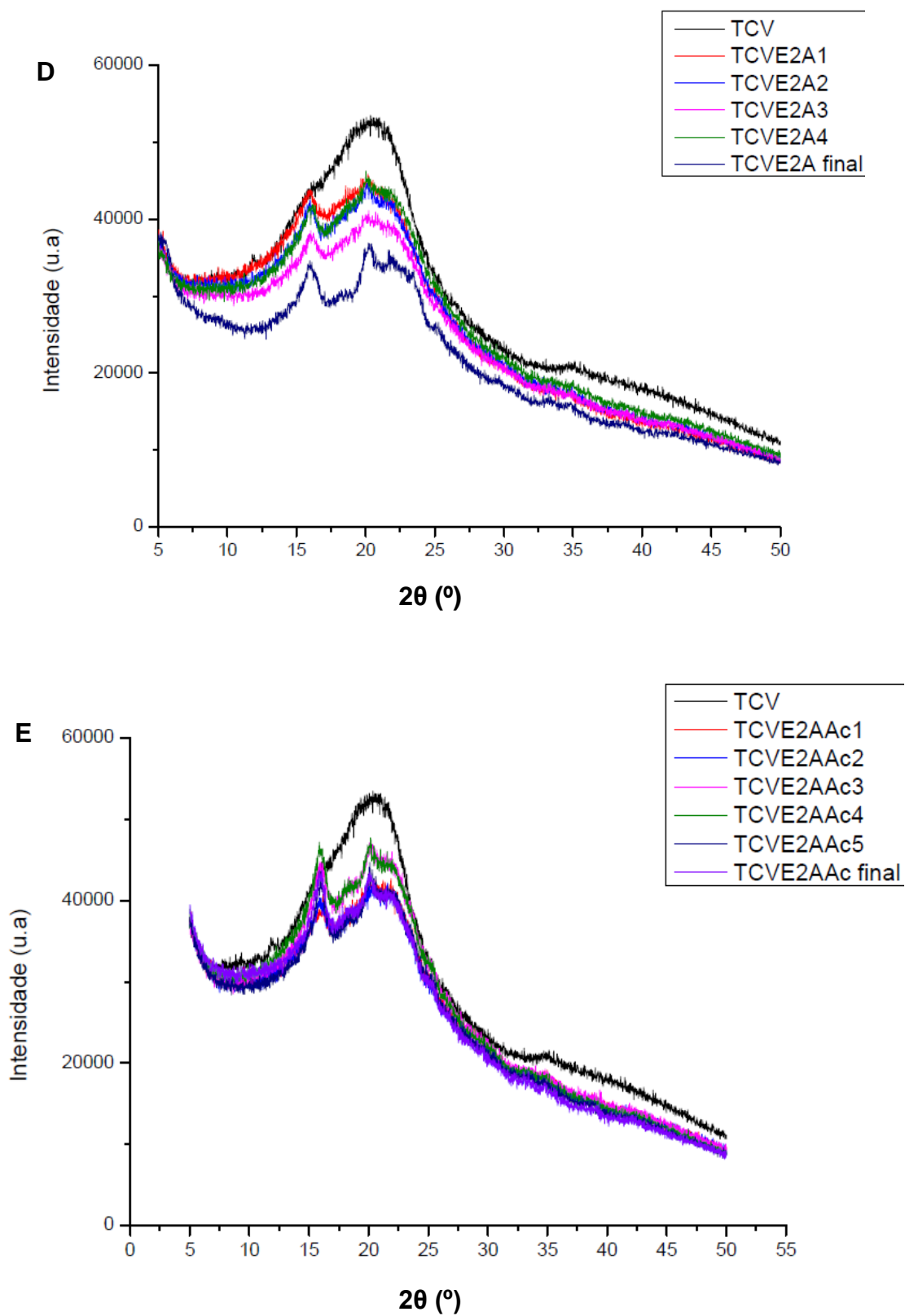




**Figura 29:** Difratomogramas de raios X das amostras de torta de café verde em diferentes ciclos de explosão. Amostras (a) TCV-AP; (b) TCV-AP\_2; (c) de TCV acetiladas; (d) TCVE2A; (e) TCVE2AAC (continuação)



**Figura 29:** Difratogramas de raios X das amostras de torta de café verde em diferentes ciclos de explosão. Amostras (a) TCV-AP; (b) TCV-AP\_2; (c) de TCV acetiladas; (d) TCVE2A; (e) TCVE2AAC (continuação)



Fonte: Elaborado pelo autor

**Tabela 15:** Resultados retirados dos difratogramas gerados

<b>Amostra</b>	<b><math>2\theta_{101}</math> (°)</b>	<b><math>2\theta_{002}</math> (°)</b>	<b>IC (%)</b>
TCV	15,8	20,6	50,7
<b>TCV-A1P</b>	<b>15,9</b>	<b>20,1</b>	
<b>TCV-A2P</b>	<b>15,7</b>	<b>20,1</b>	
<b>TCV-A3P</b>	<b>16,0</b>	<b>20,0</b>	
<b>TCV-A4P</b>	<b>15,8</b>	<b>20,0</b>	
<b>TCV-A5P</b>	<b>15,8</b>	<b>20,3</b>	
<b>TCV-A6P</b>	<b>15,8</b>	<b>20,0</b>	
<b>TCV-APfinal</b>	<b>16,2</b>	<b>20,2</b>	<b>58,4</b>
TCV-A1P_2	16,1	20,0	
TCV-A2P_2	16,0	20,3	
TCV-A3P_2	16,0	20,1	
TCV-A4P_2	16,0	20,2	
TCV-A5P_2	16,1	20,1	
TCV-AP_2 final	16,0	20,0	68,4
<b>TCV-AAC</b>	<b>16,0</b>	<b>20,1</b>	<b>57,4</b>
TCV-AAC_EXP	15,9	20,1	61,1
<b>TCVE2A1</b>	<b>15,8</b>	<b>20,1</b>	
<b>TCVE2A2</b>	<b>15,8</b>	<b>20,1</b>	
<b>TCVE2A3</b>	<b>16,0</b>	<b>20,2</b>	
<b>TCVE2A4</b>	<b>16,0</b>	<b>20,1</b>	
<b>TCVE2Afinal</b>	<b>15,9</b>	<b>20,2</b>	<b>75,3</b>
TCVE2AAC1	16,3	20,1	
TCVE2AAC2	15,9	20,1	
TCVE2AAC3	15,9	20,0	
TCVE2AAC4	15,9	20,1	
TCVE2AAC5	15,9	20,1	
TCVE2AAC final	15,9	20,1	66,4

Fonte: Elaborado pelo autor

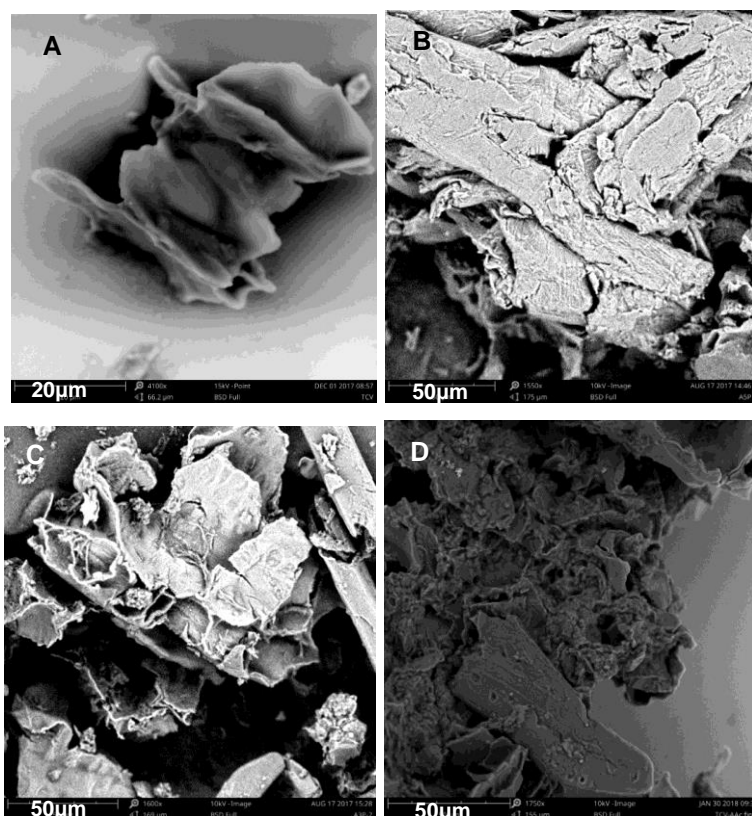
O Anexo 2b apresenta os resultados completos dos difratogramas.

### 5.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

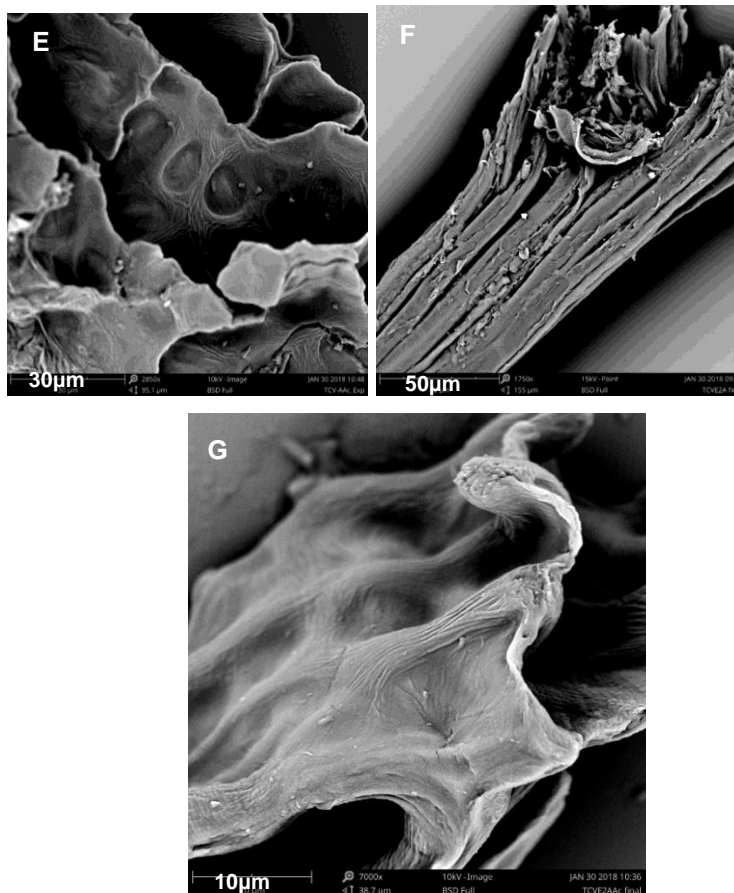
As imagens de SEM das fibras de TCV que foram submetidas à explosão de vapor revelaram diferenças morfológicas entre as diferentes metodologias empregadas. Enquanto as fibras de TCV apresentam perfil achatado, com maior largura e maiores comprimentos, as fibras explodidas mostram-se mais alongadas e estreitas, conforme pode ser visto na Figura 30.

Através das micrografias, pode-se observar que as fibras da torta de café verde apresentaram fibrilação parcial nas paredes externas, efeito atribuído ao processo de explosão de vapor, porém nota-se também que as estruturas, em grande parte das metodologias propostas, apresentam-se mais coesas e sem a separação das microfibrilas de celulose.

**Figura 30:** Imagens de SEM das amostras de torta de café verde original e explodidas a vapor, (A) TCV, (B) TCV-AP (5º ciclo), (C) TCV-AP\_2 (3º ciclo), (D) TCV-AAC, (E) TCV-AAC\_EXP, (F) TCVE2A (5º ciclo) e (G) TCVE2AAC (6º ciclo) .



**Figura 30:** Imagens de SEM das amostras de torta de café verde original e explodidas a vapor, (A) TCV, (B) TCV-AP (5º ciclo), (C) TCV-AP\_2 (3º ciclo), (D) TCV-AAC, (E) TCV-AAC\_EXP, (F) TCVE2A (5º ciclo) e (G) TCVE2AAC (6º ciclo) (continuação)



Fonte: Elaborado pelo autor

A fibrilação observada na estrutura permite maior retenção de água à medida que há uma maior exposição de fibrilas e por seus capilares (D'ALMEIDA, 1988). Tal feito facilita a entrada de água para as camadas interiores, promovendo o inchamento, que ocorre devido a novas ligações de hidrogênio formadas entre a água e frações amorfas da celulose e das hemiceluloses (ANNERGREN e HAGEN, 2009).

Constata-se que em todas as amostras ocorreu a desestruturação da matriz lignocelulósica, podendo esta ser atribuída à ruptura parcial das ligações entre o complexo lignina-carboidratos. Outro aspecto observado foi a rugosidade apresentada pela fibra após o processo de explosão de vapor e tal característica tende a melhorar a interface nos compósitos, sendo um indicativo da remoção parcial da lignina residual, auxiliando na desagregação do feixe de fibrilas de celulose (JOSEPH *et al.*, 2000).

Dentre as metodologias aplicadas às fibras de TCV, a que apresentou resultados promissores para posterior inserção na matriz polimérica foi a fibra explodida a vapor a 2 bar e 180 °C (Figura 30 (f)). Segundo, Santiago e Pannirselvam (2007), uma vez que as fibras passam por tratamento e apresentam certa rugosidade, conseqüentemente proporcionam ao compósito menor higroscopicidade, maior estabilidade e maior resistência química. Dessa forma, espera-se que o compósito que possui tal fibra apresente melhores propriedades que os demais.

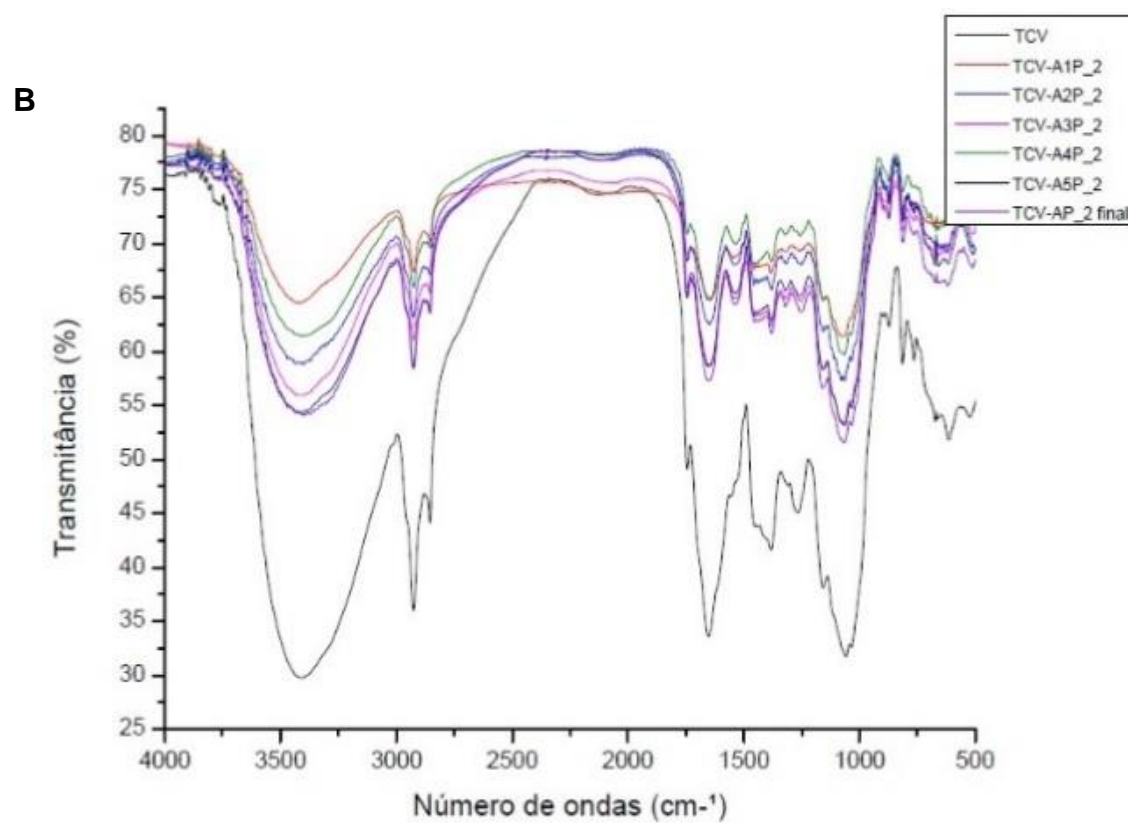
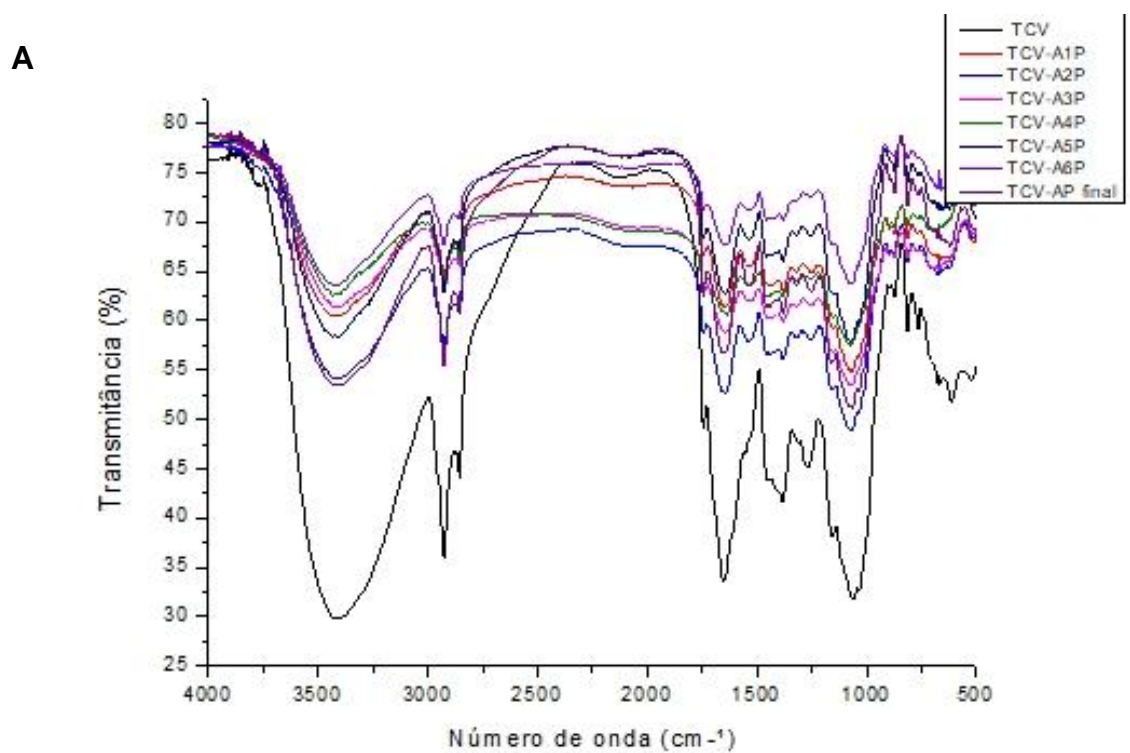
Uma vez que apenas o processo de explosão de vapor em água não foi suficiente para a fibrilação de TCV, almeja-se que o cisalhamento promovido pela extrusão auxilie na separação das microfibrilas de celulose na matriz polimérica, sendo capaz de diminuir as dimensões da fibra e proporcionando melhorias nas propriedades mecânicas (ARAÚJO; PAOLI, 2012).

#### 5.2.4 Espectroscopia de infravermelho

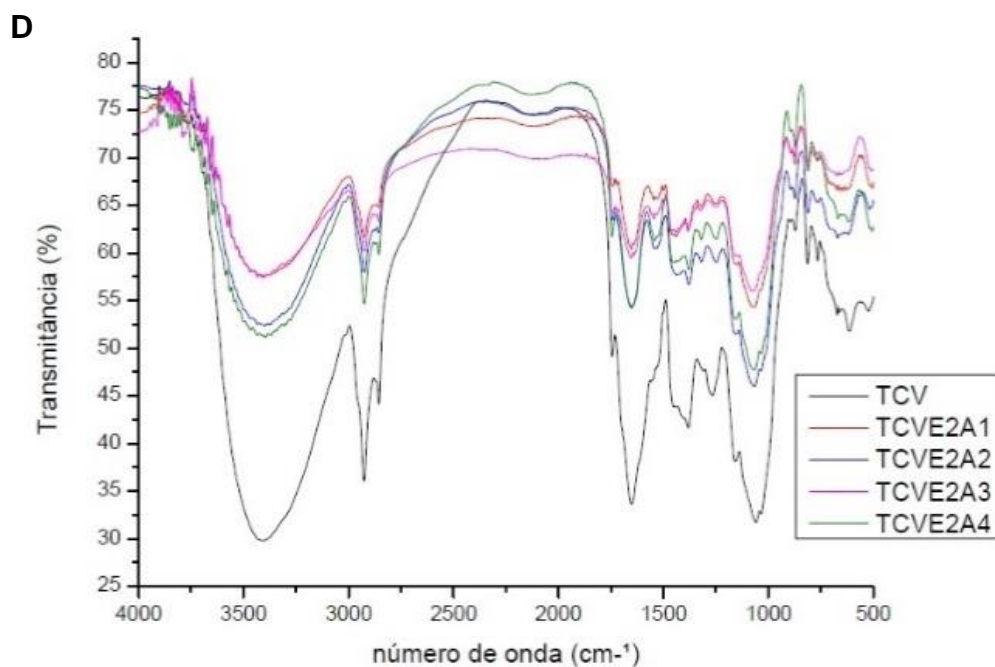
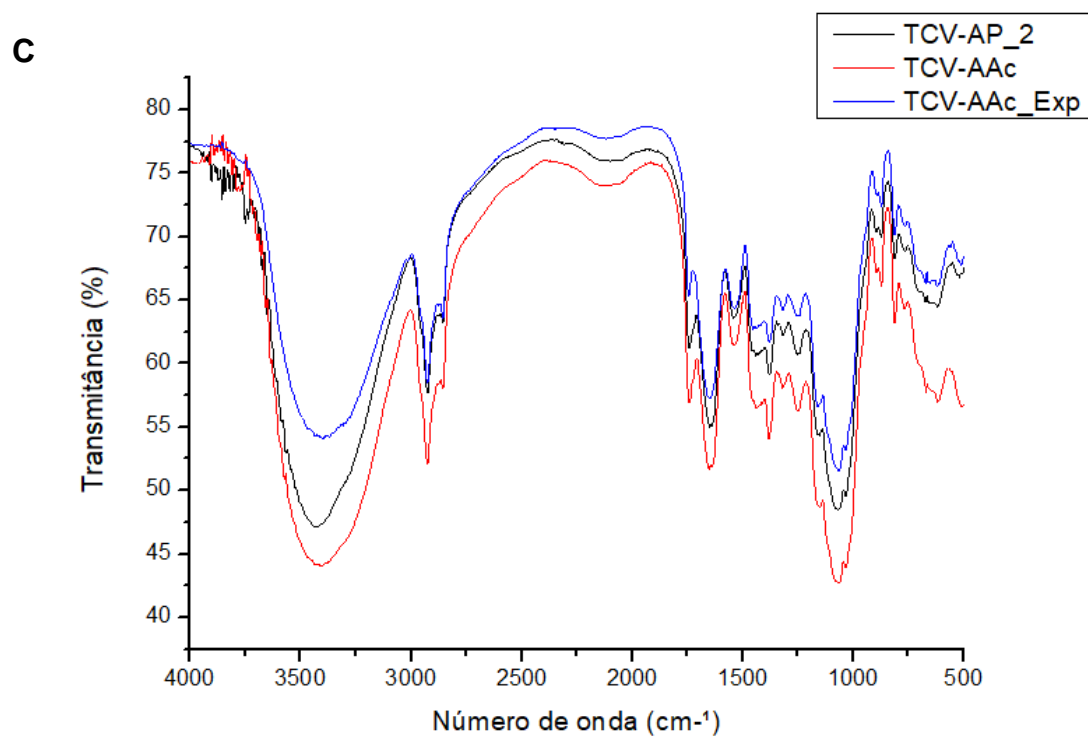
Na Figura 31 são apresentados os espectros de infravermelho das fibras de TCV tratadas em diferentes metodologias de explosão, que apresentam as bandas típicas dos componentes majoritários de biomassa lignocelulósica, e observa-se que o processo de explosão de vapor promoveu a remoção parcial dos componentes amorfos.

As amostras apresentadas na Tabela 16 correspondem às fibras selecionadas para o processo de extrusão. Estas foram escolhidas segundo os resultados de estabilidade térmica e de morfologia apresentados em seus respectivos tipos de explosão. Dessa forma, têm-se as amostras obtidas na explosão TCV-AP - 5º ciclo; TCV-AP\_2 - 3º ciclo; TCVE2A- 5º ciclo e TCVE2AAc – 6º ciclo.

**Figura 31:** Espectros de FTIR das fibras de Torta de Café Verde explodida a vapor, amostras (A) TCV-AP, (B) TCV-AP\_2, (C) acetiladas (D) TCVE2A e (E) TCVE2AAC

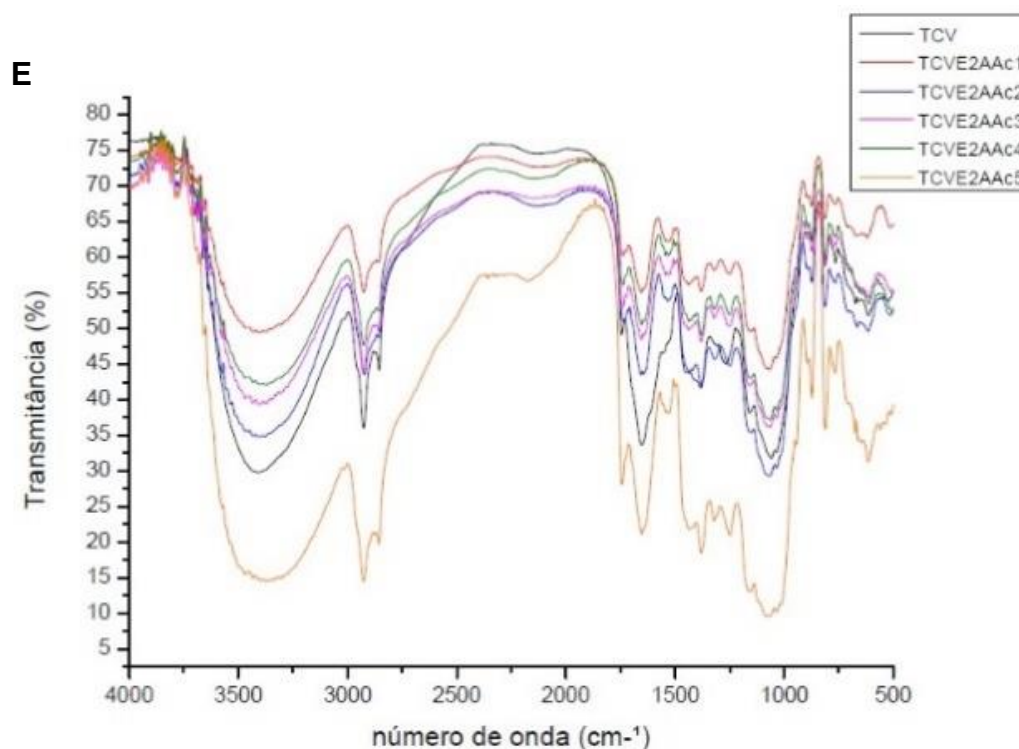


**Figura 31** : Espectros de FTIR das fibras de Torta de Café Verde explodida a vapor, amostras (A) TCV-AP, (B) TCV-AP\_2, (C) acetiladas (D) TCVE2A e (E) TCVE2AAC (continuação)





**Figura 31** : Espectros de FTIR das fibras de Torta de Café Verde explodida a vapor, amostras (A) TCV-AP, (B) TCV-AP\_2, (C) acetiladas (D) TCVE2A e (E) TCVE2AAC (continuação)



Fonte: Elaborado pelo autor

Todos os espectros apresentam banda larga em torno de 3400 -3300  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída aos grupos hidroxila – OH, da celulose e água. A largura e intensidade dessa banda representa a tendência hidrofílica das fibras e indica a forte possibilidade em realizar ligações de hidrogênio. As bandas presentes em torno de 2930-2900  $\text{cm}^{-1}$  correspondem aos estiramentos C-H presentes nas estruturas nucleares da celulose e hemiceluloses (JU *et al.*, 2011 YANG *et al.*, 2012). Em 900-870  $\text{cm}^{-1}$  pode-se notar o estiramento C-O-C, referente às ligações  $\beta$ -glicosídicas entre as unidades de açúcares da celulose e hemiceluloses (ZHANG *et al.*, 2011; XIAO, *et al.*, 2014), enquanto que o sinal entre 1066-1164  $\text{cm}^{-1}$  é conferido à vibração C-O-C do anel de piranose (OUYANG *et al.*, 2015; NAKASONE; IKEMATSU; KOBAYASHI, 2016).

Deve-se salientar que as amostras explodidas a vapor apresentaram um alargamento de banda na região de 3400-3300  $\text{cm}^{-1}$ , provavelmente pela maior exposição das hidroxilas da celulose, hemiceluloses e da lignina remanescente, após a realização desse tratamento. Observa-se também uma banda em torno de 1655 a 1635  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde à deformação angular O-H das

moléculas de água presente na biomassa, e sua intensidade está diretamente ligada à quantidade de água absorvida na amostra (CHUNG; LEE; CHOE, 2004; DRAMAN *et al.*, 2014; MASCHIOA; PEREIRA, SILVA, 2012).

A região vibracional de 1770-1653  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada com o estiramento da carbonila (C=O) em hemiceluloses e/ou ao estiramento da ligação carbonil-éster da unidade monomérica de ácido p-cúmarico presente na lignina (XIAO *et al.*, 2014; CHEN *et al.*, 2016 NAZIR *et al.*, 2013). Observa-se ainda nos espectros, a redução da intensidade das bandas em 1750-1740  $\text{cm}^{-1}$  e 1378  $\text{cm}^{-1}$ , sendo estas associadas à remoção de hemiceluloses da biomassa lignocelulósica (DING *et al.*, 2016), entretanto, pode-se notar que a remoção foi parcial, pois as bandas que representam tal componente ainda se encontram no espectro. Segundo Xiao *et al.*, (2014), a redução da banda pode ser resultado da remoção e/ou desacetilação das hemiceluloses durante o tratamento por explosão de vapor.

Em relação aos espectros referentes às fibras tratadas por acetilação, tem-se que tal processo promoveu modificações significativas nos grupos químicos formadores da fibra, entretanto, houve fraca influência do processo no comportamento da fibra em torno de 3400  $\text{cm}^{-1}$ , relativo à presença de hidroxilas (O-H). Em 1250  $\text{cm}^{-1}$  as fibras acetiladas exibiram sensível aumento na intensidade dessa banda e, segundo Horeeau *et al.* (2005), este fato está relacionado aos estiramentos dos acoplamentos da ligação C-O.

**Tabela 16:** Bandas características de absorção na fibra de torta de café verde em diferentes métodos de explosão de vapor

TCV (cm <sup>-1</sup> )	TCV-AP 5° (cm <sup>-1</sup> )	TCV-AP_2 3° (cm <sup>-1</sup> )	TCV-AAc final (cm <sup>-1</sup> )	TCV-AAc_EXP final (cm <sup>-1</sup> )	TCVE2A 5° (cm <sup>-1</sup> )	TCVE2AAc 6° (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição de banda	Espécie Química
3400	3423	3412	3422	3411	3406	3385	v Estiramento Axial de (O-H)	Água α celulose
2900	2930	2930	2930	2928	2923	2928	v Estiramento axial (CH <sub>2</sub> )	Celulose e hemiceluloses
1653	1764	1746	1764	1741	1739	1734	v Estiramento do grupo carbonila (C=O)	Hemiceluloses
1635	1643	1653	1642	1649	1650	1649	Dobramento (O-H)	Água absorvida
1437	1490	1494	1532	1548	1543	1530	Vibração de dobramento no plano (CH <sub>2</sub> ) e (O-H)	Celulose
1282	1378	1378	1379	1440	1380	1381	δ Deformação simétrica e assimétrica (C-H)	Celulose e hemicelulose
-	1342	1349	1258	1248	1163	1255	Estiramento do anel aromático δ (CH), v (C-O)	Lignina
1164-1060	1075	1077	1068	1072	1070	1157	Vibrações de anel e grupos laterais (C-H), Deformações (C-C), (C-OH)	Celulose e hemicelulose Polissacarídeos
900	875	876	872	876	875	874	Deformação γ (C-H) e (C-O-C) Estiramento (C-C-H)	Celulose amorfa

Fonte: Elaborado pelo autor

### 5.3 CARACTERIZAÇÕES DOS COMPÓSITOS PRODUZIDOS COM FIBRA DE TCV

Neste item serão apresentadas as principais caracterizações realizadas para os compósitos de polipropileno com a adição de fibras de TCV tratadas em metodologias diferenciadas de explosão de vapor d'água, nas concentrações de 2 e 5% m/m. Os estudos realizados para esses compósitos foram análise termogravimétrica, análise dinâmico-mecânica, análise de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, calorimetria de varredura diferencial e ensaio de tração.

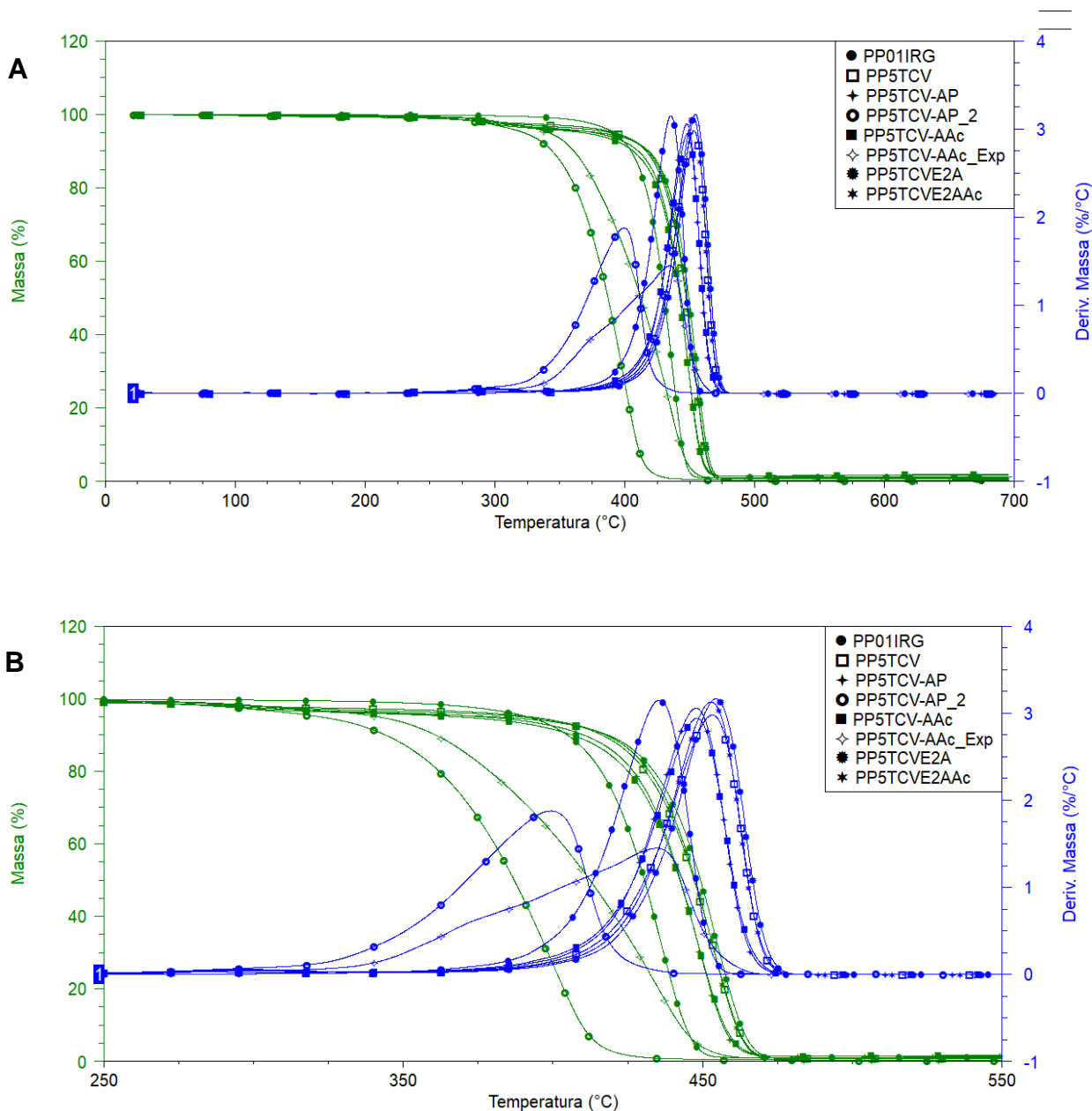
#### 5.3.1 Análise termogravimétrica

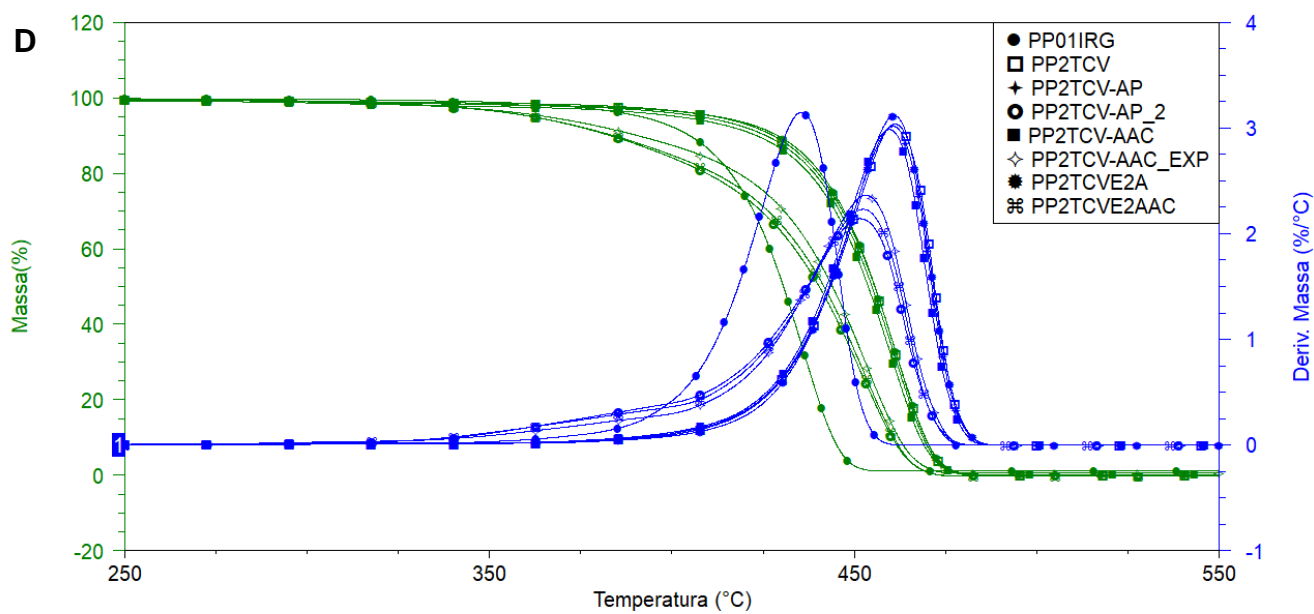
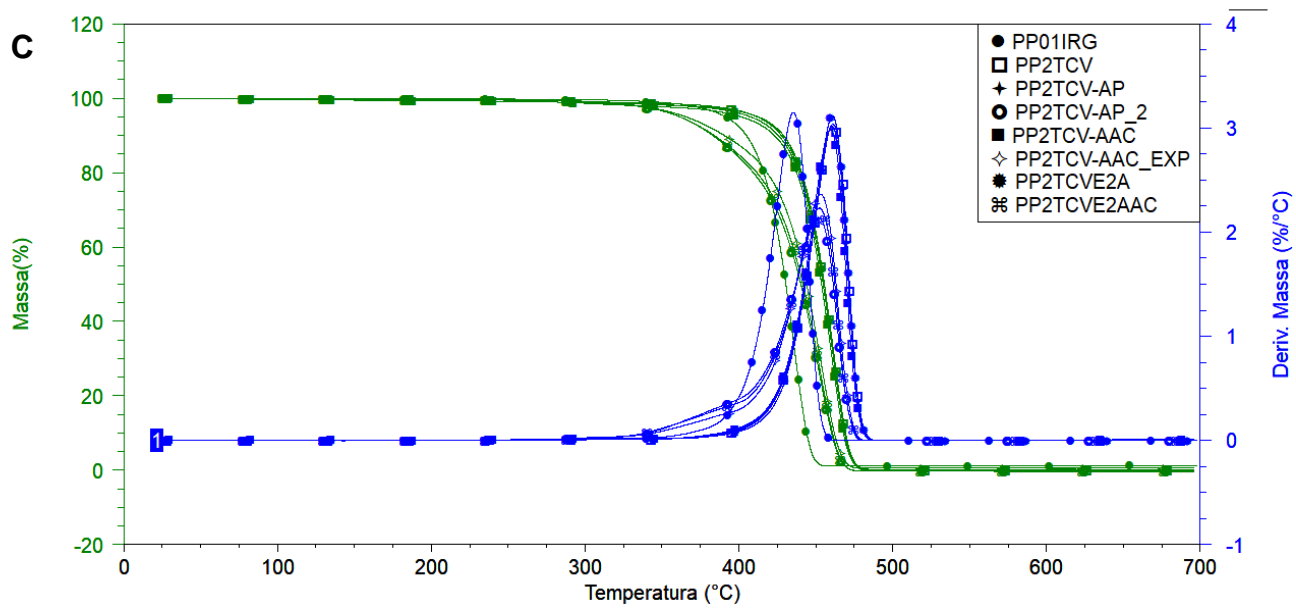
Na Figura 32 são apresentadas as curvas de TGA/DTG dos compósitos produzidos, tendo como referência a matriz de polipropileno com adição de antioxidante na concentração de 0,1%, uma vez que todos os compósitos tiveram além da adição da carga (fibra), a inserção da mesma quantidade de antioxidante (Irganox 1076). A Tabela 19 lista os resultados obtidos dessas análises.

Analisando as curvas pode-se observar que o início da degradação em todos os compósitos foi maior que a amostra de referência (PP01IRG) mesmo na amostra com fibra não tratada. Portanto, a adição de fibra de TCV propiciou um aumento na estabilidade térmica do PP, evidenciado pelo deslocamento da  $T_{\text{onset}}$  e  $T_{\text{max}}$  para maiores temperaturas (MORANDIM *et al.*, 2012; JOSEPH *et al.*, 2003).

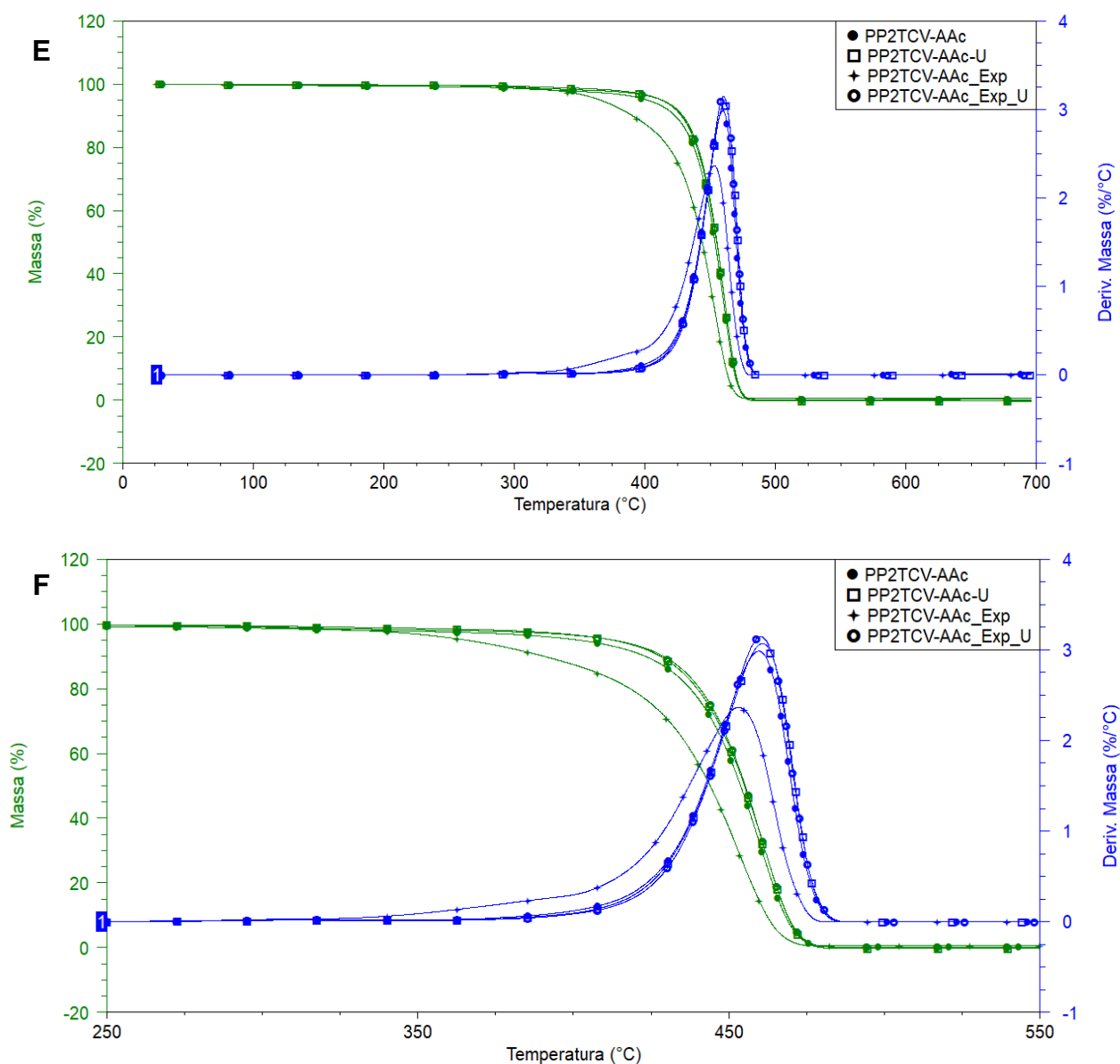
Entretanto, constata-se que o compósito com a fibra sem tratamento começa a degradar em temperaturas maiores que muitos dos compósitos com fibras tratadas por explosão de vapor, apresentados na Tabela 17. Contudo, o aumento do teor de fibras de 2 para 5% diminuiu a temperatura de degradação do compósito, evidenciando a menor dispersão da fibra em maior concentração, com aglomeração das mesmas no compósito. Isso ocorreu para as fibras sem tratamento e para as tratadas em condições mais brandas (1bar, 120 °C), e, também para as acetiladas após explosão de vapor nestas condições.

**Figura 32:** (a) Análise Termogravimétrica dos compósitos (a) com 5% de fibras de TCV em diferentes processos de explosão de vapor d'água (b) Detalhes das curvas apresentadas – ajuste do eixo x de 250 a 550 °C. (c) com 2% de fibras de TCV em diferentes processos de explosão de vapor d'água. (d) Detalhes das curvas dos compósitos de 2% de fibra (e) com 2% de fibra de TCV acetiladas em 2 processos de explosão e Ultraturrax (f) Detalhes das curvas das amostras TCV-AAC\_U e TCV-AAC\_EXP\_U (g) Comparação das curvas de amostras com 5% de fibra extrusadas a 180 °C 60 rpm e amostra com 5% extrusada a 180 °C 120 rpm (h) Detalhes das curvas dos compósitos de 5%.

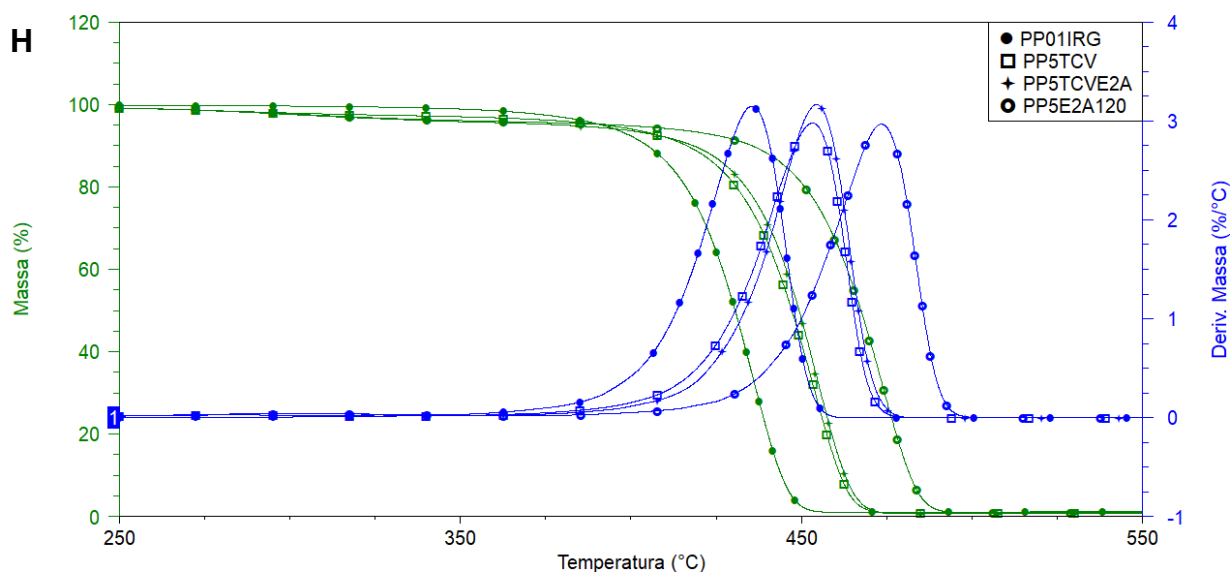
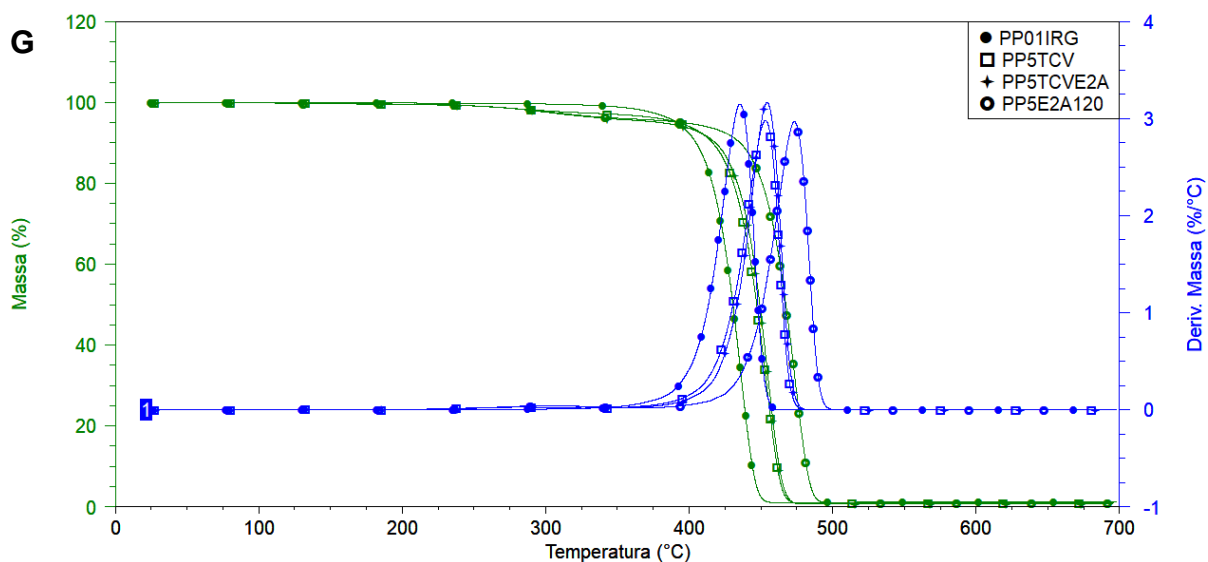




**Figura 32:** (a) Análise Termogravimétrica dos compósitos (a) com 5% de fibras de TCV em diferentes processos de explosão de vapor d'água (b) Detalhes das curvas apresentadas – ajuste do eixo x de 250 a 550 °C. (c) com 2% de fibras de TCV em diferentes processos de explosão de vapor d'água. (d) Detalhes das curvas dos compósitos de 2% de fibra (e) com 2% de fibra de TCV acetiladas em 2 processos de explosão e Ultraturrax (f) Detalhes das curvas das amostras TCV-AAC\_U e TCV-AAC\_EXP\_U (g) Comparação das curvas de amostras com 5% de fibra extrusadas a 180 °C 60 rpm e amostra com 5% extrusada a 180 °C 120 rpm (h) Detalhes das curvas dos compósitos de 5%. (continuação)



**Figura 32:** (a) Análise Termogravimétrica dos compósitos (a) com 5% de fibras de TCV em diferentes processos de explosão de vapor d'água (b) Detalhes das curvas apresentadas – ajuste do eixo x de 250 a 550 °C. (c) com 2% de fibras de TCV em diferentes processos de explosão de vapor d'água. (d) Detalhes das curvas dos compósitos de 2% de fibra (e) com 2% de fibra de TCV acetiladas em 2 processos de explosão e Ultraturrax (f) Detalhes das curvas das amostras TCV-AAC\_U e TCV-AAC\_EXP\_U (g) Comparação das curvas de amostras com 5% de fibra extrusadas a 180 °C 60 rpm e amostra com 5% extrusada a 180 °C 120 rpm (h) Detalhes das curvas dos compósitos de 5%. (continuação)



Fonte: Elaborado pelo autor



Tabela 17: Dados relativos às curvas de TG e DTG dos compósitos

Amostra	Tratamento da fibra	Teor de Umidade (%)	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>máx</sub> (°C)	Resíduo (%)
PP01IRG	-	0,06	414,6	435,7	1,25
<b>PP2TCV</b>	Sem tratamento	<b>0,12</b>	<b>439,1</b>	<b>461,1</b>	<b>0,84</b>
PP5TCV		0,30	427,9	449,6	1,81
<b>PP2TCV-AP</b>	1 bar, 120 °C, 1/15 fibra/H <sub>2</sub> O, 30' ciclo	<b>0,14</b>	<b>438,2</b>	<b>460,6</b>	<b>0,72</b>
PP5TCV-AP		0,35	426,4	447,8	1,74
<b>PP2TCV-AP_2</b>	1 bar, 120 °C, 1/6 fibra/H <sub>2</sub> O, 30' ciclo	<b>0,16</b>	<b>417,4</b>	<b>451,6</b>	<b>0,54</b>
PP5TCV-AP_2		0,73	418,3	435,1	1,40
<b>PP2TCV-AAC</b>	Idem acetilada no final	<b>0,36</b>	<b>437,4</b>	<b>459,6</b>	<b>0,99</b>
PP5TCV-AAc		0,50	418,4	437,0	1,00
<b>PP2TCV-AAc_U</b>	Ultraturrax	<b>0,10</b>	<b>438,8</b>	<b>460,8</b>	<b>0,03</b>
<b>PP2TCV-AAc_EXP</b>	Idem acetilada durante explosão	<b>0,17</b>	<b>422,9</b>	<b>452,3</b>	<b>0,12</b>
PP5TCV-AAc_Exp		0,32	384,6	434,7	0,83
<b>PP2TCV-AAc_Exp_U</b>	Ultraturrax	<b>0,18</b>	<b>439,5</b>	<b>460,2</b>	<b>0,08</b>
<b>PP2TCVE2A</b>	2 bar, 180 °C, 1/6 fibra/H <sub>2</sub> O, 10' ciclo	<b>0,19</b>	<b>439,6</b>	<b>460,8</b>	<b>0,05</b>
PP5TCVE2A		2,42	437,0	454,4	0,70
PP5E2A120	Idem 120 rpm	0,18	450,8	472,7	0,92
<b>PP2TCVE2AAC</b>	Idem acetilada durante explosão	<b>0,15</b>	<b>419,5</b>	<b>452,4</b>	<b>1,20</b>
PP5TCVE2AAc		1,85	434,1	453,0	0,40

Fonte: Elaborado pelo autor

O uso de homogeneizador Ultraturrax tendeu a melhorar levemente esta propriedade, mas não a ponto de justificar a energia gasta neste procedimento. Por sua vez, a acetilação das fibras durante a explosão tendeu a piorar as propriedades térmicas do compósito com PP.

O maior valor de  $T_{\text{onset}}$  (439,6 °C) se refere ao compósito extrusado a 60 rpm com 2% de fibra de TCV que passou pela explosão de vapor a 180 °C e 2 bar em água (PP2TCVE2A), não tendo diminuído acentuadamente quando se aumentou o teor de fibras para 5% ( $T_{\text{onset}} = 437,0$  °C). Porém, deve-se destacar a estabilidade térmica muito maior do compósito com 5% dessa mesma fibra e extrusada a 120 rpm (PP5E2A120), atingindo 450,8 °C, e obtendo uma temperatura de máxima taxa de degradação elevada, de 472,7 °C. Tal fato está associado ao maior cisalhamento do material na extrusora, que possivelmente permitiu a melhor dispersão das fibras na matriz polimérica, com a possibilidade da fibra ter fibrilado, reduzindo assim seu diâmetro e aumentando a superfície de contato com a matriz, o que resultou na sua ação de elevar a resistência térmica do material (MARGOTO e PAIVA, 2016; NEIS e MACHADO, 2015).

O aumento da estabilidade térmica dos compósitos com fibras está relacionado ao efeito de barreira aos compostos de decomposição do material polimérico, que promoveu aumento da temperatura de degradação.

### 5.3.2 Análise dinâmico-mecânica

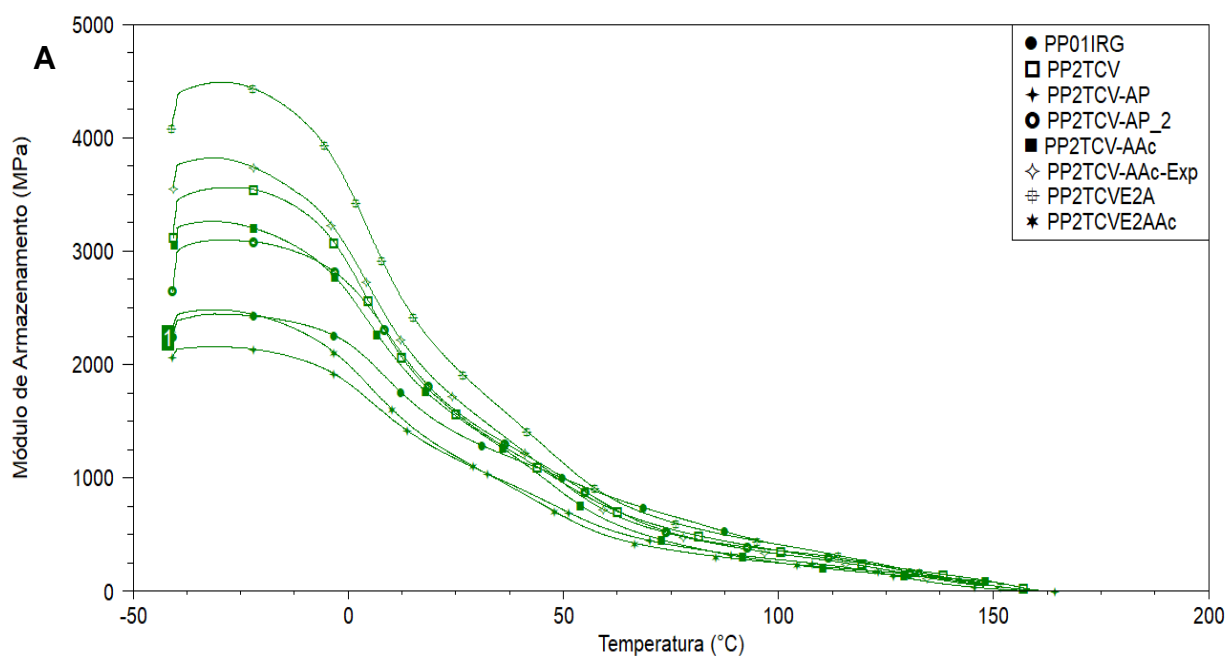
Na Figura 33 são apresentados os resultados dos módulos de armazenamento dos compósitos obtidos por meio da análise dinâmico-mecânica em função da temperatura na faixa de -40 a 150 °C. Nota-se um comportamento na fase elástica (rigidez) já esperado, uma vez que, grande parte dos compósitos apresentaram maior módulo de armazenamento ( $E'$ ) que a amostra de referência (PP01IRG), com exceção da amostra PP2TCV-AP, PP5E2A120 e PP2TCVE2AAc. Dentre os compósitos que demonstraram melhores resultados, destaca-se a amostra PP2TCVE2A, que possui módulo de armazenamento cerca de 41% maior. Esse comportamento pode estar associado ao tratamento realizado na fibra, que já apresentou melhores

propriedades térmicas que as submetidas aos demais tratamentos por explosão de vapor d'água realizados nesse trabalho.

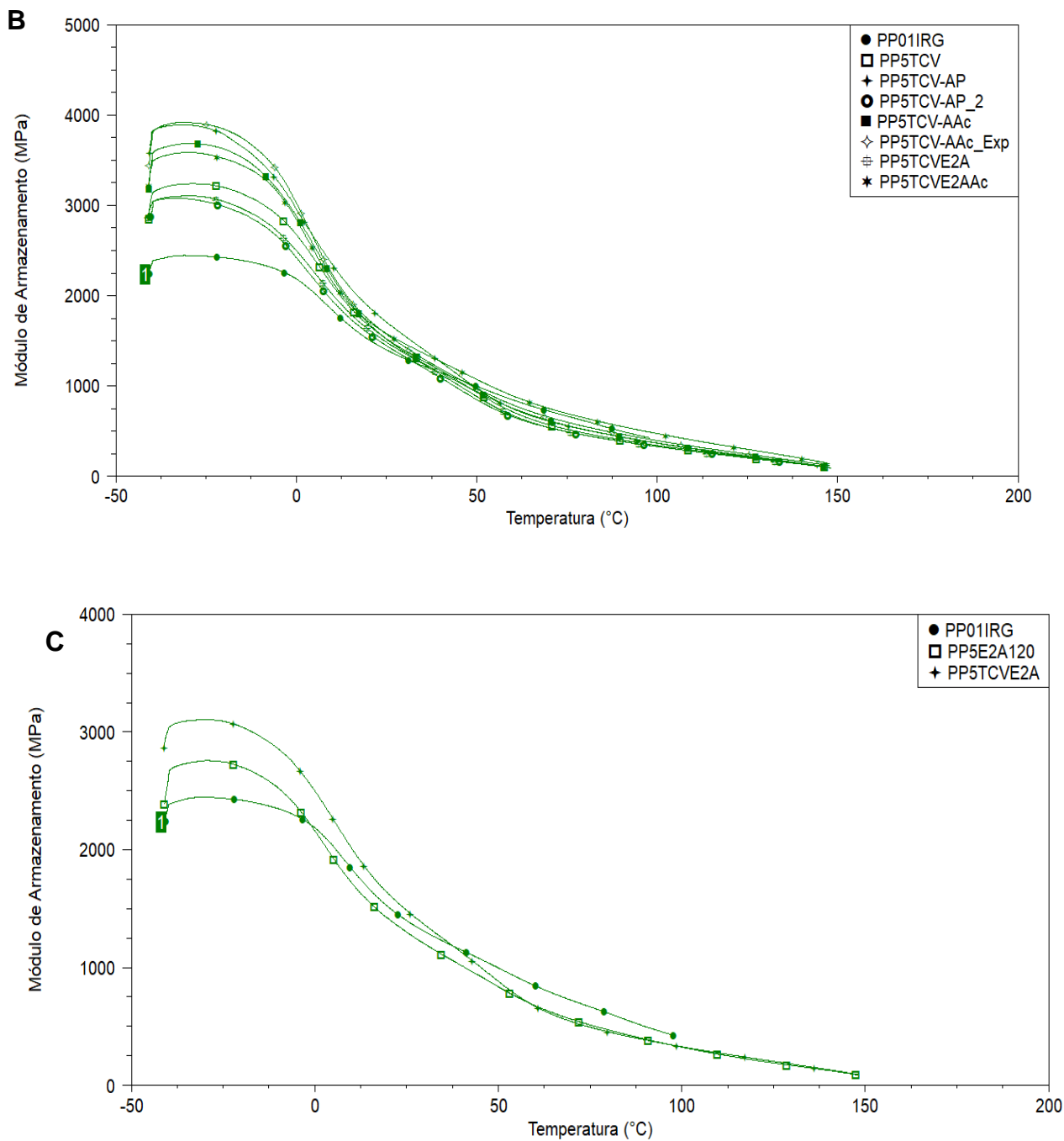
A queda no módulo de armazenamento dos compósitos com o aumento da temperatura é atribuída ao aumento na mobilidade das cadeias poliméricas (SANADI *et al.*,1999), como também indica a baixa adesão interfacial entre o agente de reforço e a matriz polimérica (LEE, CHO e HAN, 2008).

Quase todos os compósitos preparados resultaram em aumento no módulo de armazenamento, o que se atribui à boa dispersão das fibras na matriz. Especialmente o compósito com adição da fibra de TCV explosivada a 2 bar e 180 °C que apresentou um maior aumento na rigidez do polipropileno, indicando seu efeito reforçador.

**Figura 33:** Módulo de Armazenamento dos compósitos com (a) 2% de fibras (b) 5% de fibras de TCV em diferentes métodos de explosão e (c) 5% de fibras de TCV extrusada com 120 rpm.



**Figura 33:** Módulo de Armazenamento dos compósitos com (A) 2% de fibras (B) 5% de fibras de TCV em diferentes métodos de explosão e (C) 5% de fibras de TCV extrusada com 120 rpm (continuação)

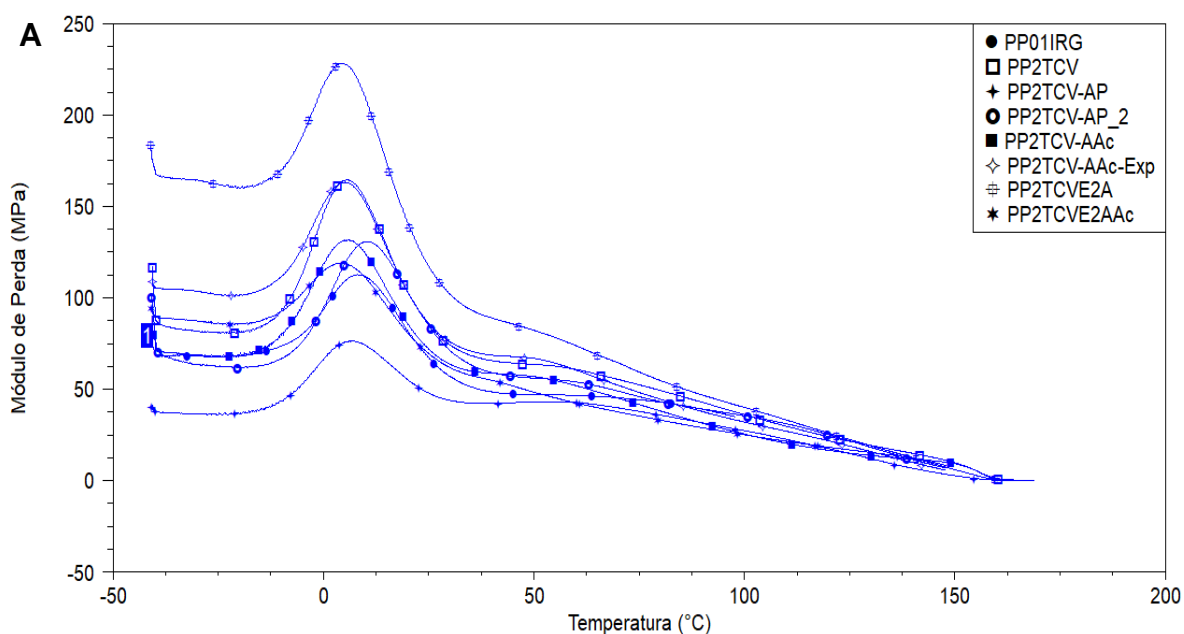


Fonte: Elaborado pelo autor

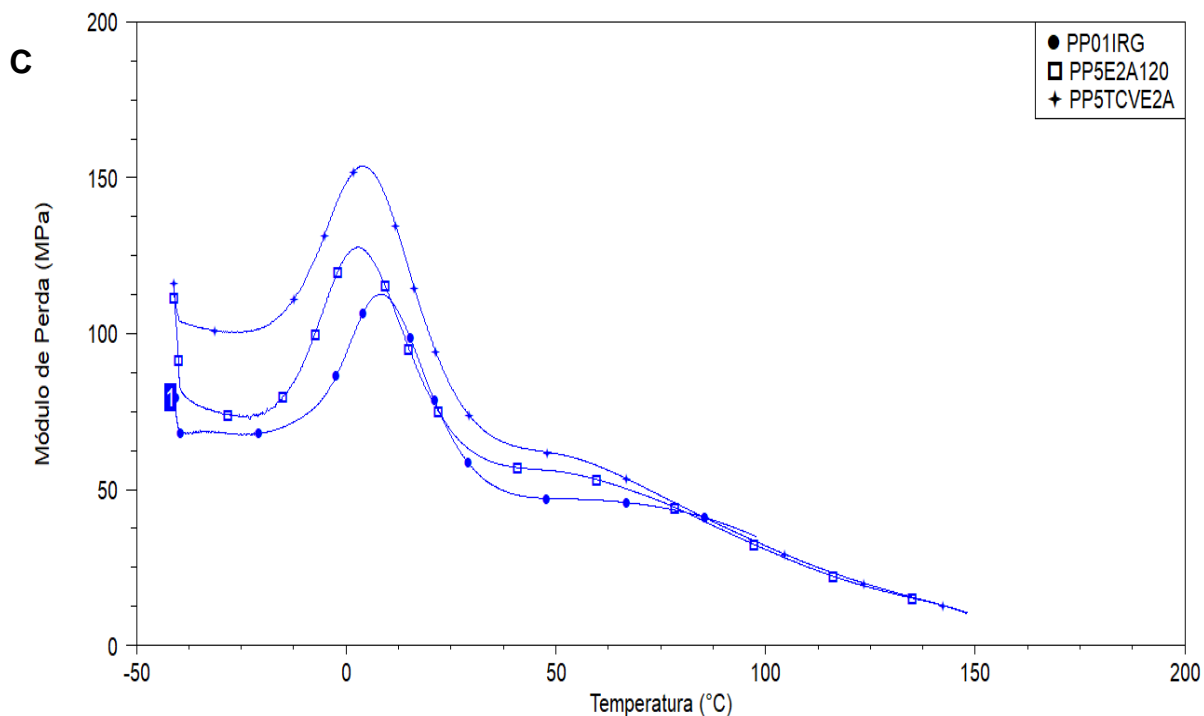
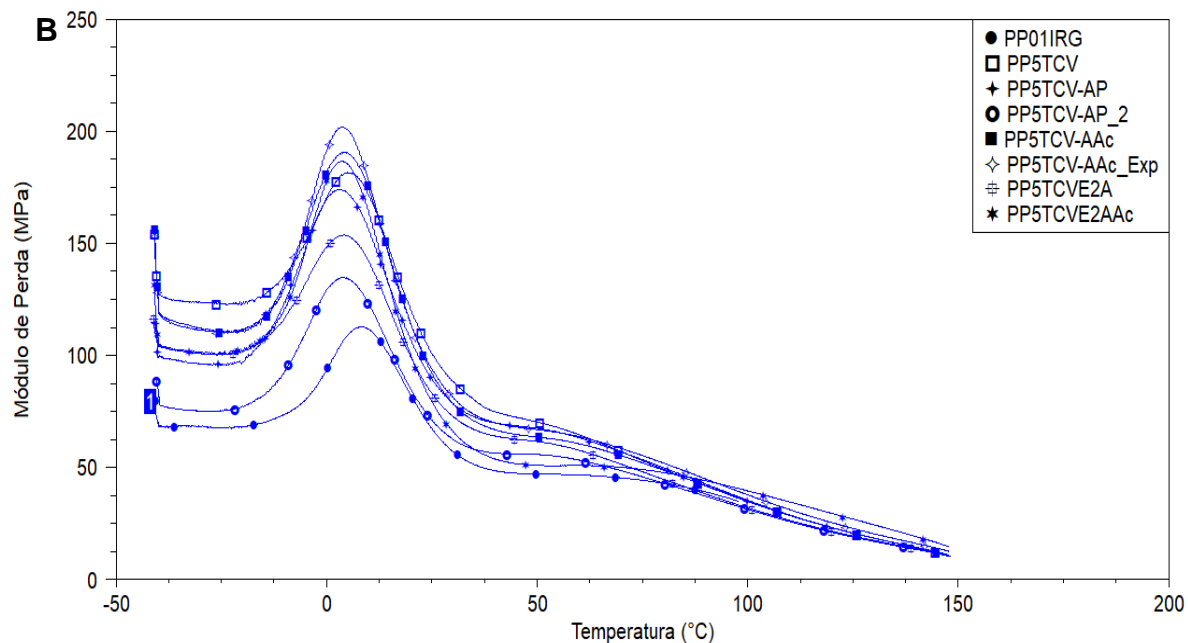
Quanto ao módulo de perda ( $E''$ ) dos compósitos, onde as curvas são apresentadas na Figura 34 e os valores estão descritos na Tabela 18, observa-se que há o aumento de  $E''$ , em relação à amostra de referência à medida que há a inserção das fibras. Tal feito indica o aumento das relaxações da cadeia polimérica, pela presença das fibras. Deve-se salientar que a  $T_g$  dos compósitos em grande parte dos materiais produzidos diminuiu em relação ao PP de referência e dessa forma, pode-se afirmar que não há uma boa interação entre a interface fibra e matriz, que dificulta a transferência de esforços da matriz para a fibra (XUE *et al.*, 2007; ICHAZO *et al.*, 2001; SANTOS, 2007).

Entretanto, pode ser observado que no caso de algumas fibras, sua maior concentração no compósito resultou em maiores módulos de perda que os de 2%, atribuído ao maior impedimento de movimentação da cadeia polimérica (DOAN, BRODOWSKY e MÄDER, 2007).

**Figura 34:** Módulo de perda dos compósitos de (a) 2% de fibras (b) 5% de fibras de TCV em diferentes métodos de explosão e (c) 5% de fibras de TCV extrusada com 120 rpm.



**Figura 34:** Módulo de perda dos compósitos de (a) 2% de fibras (b) 5% de fibras de TCV em diferentes métodos de explosão e (c) 5% de fibras de TCV extrusada com 120 rpm (continuação)



Fonte: Elaborado pelo autor

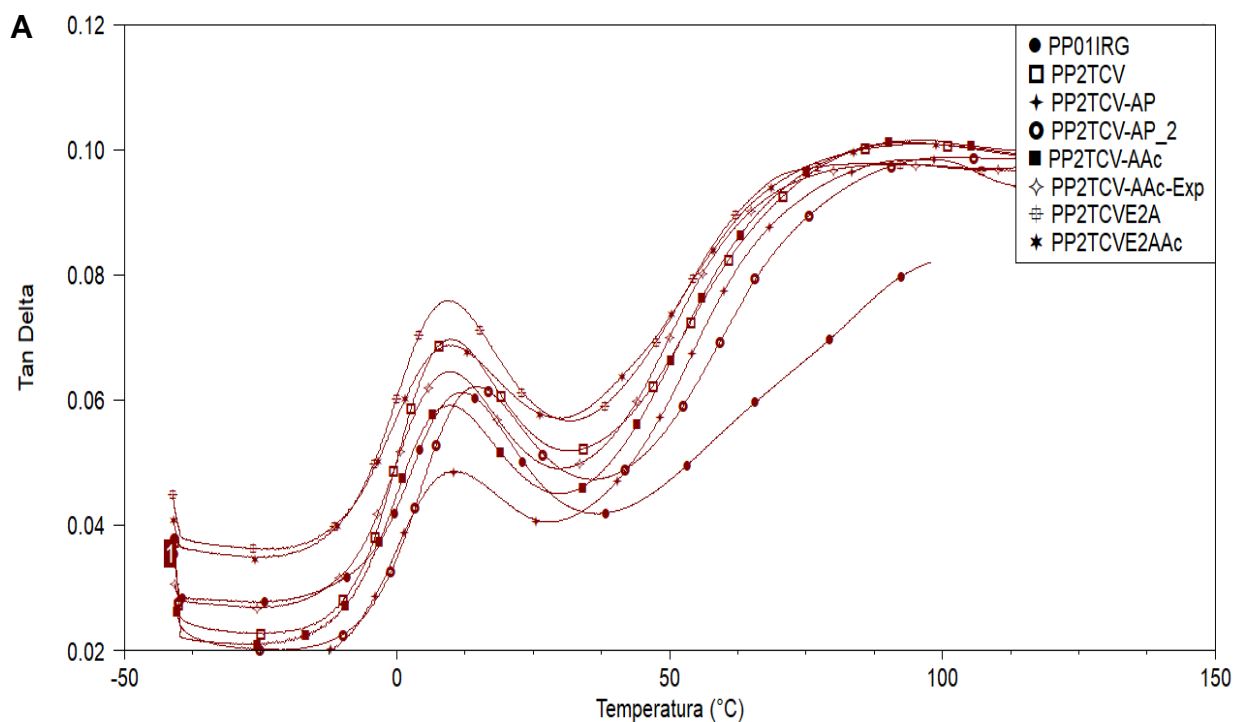
Conforme apresentado na Figura 35, as curvas que correspondem à variação da tan delta em função da temperatura mostram que os compósitos

apresentam duas relaxações, a primeira (transição  $\beta$ ), que corresponde à temperatura de relaxação das regiões amorfas do polímero, isto é, a de transição vítrea ( $T_g$ ), sendo observada uma acentuada queda à medida que há a inclusão das fibras de TCV, aumentando o volume livre no compósito (PIGATTO, 2009). A segunda relaxação se refere à transição  $\alpha$  e está relacionada com as relaxações associadas a defeitos presentes na fase cristalina (SANADI, CAULFIELD e ROWELL, 2000).

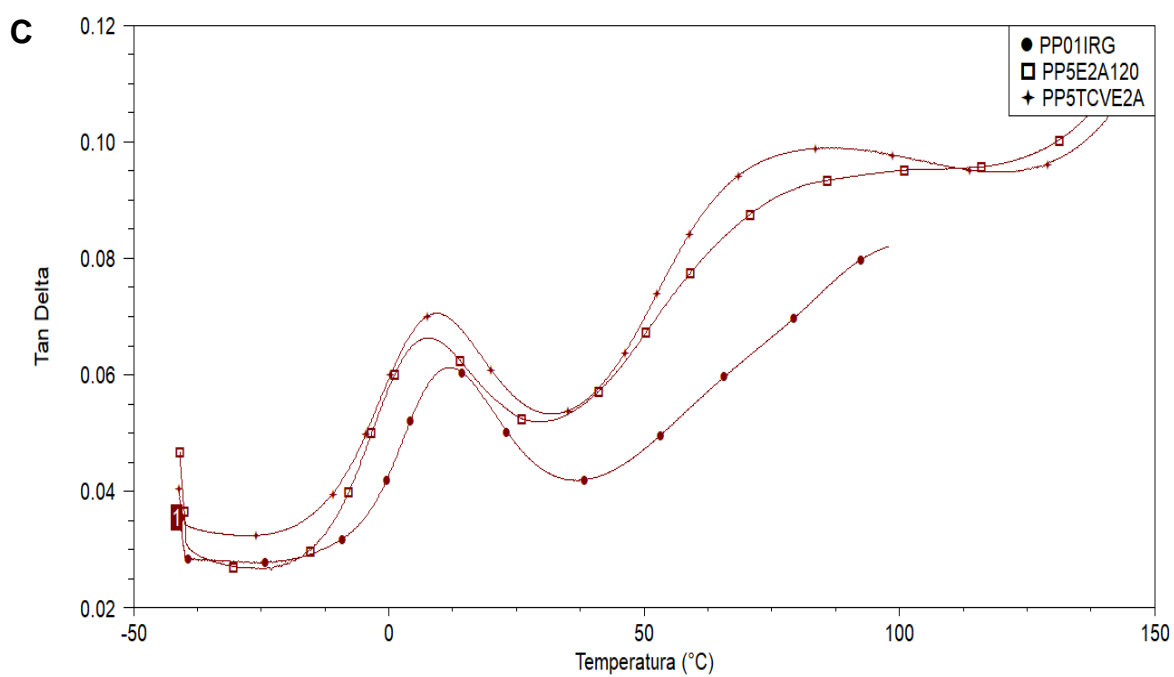
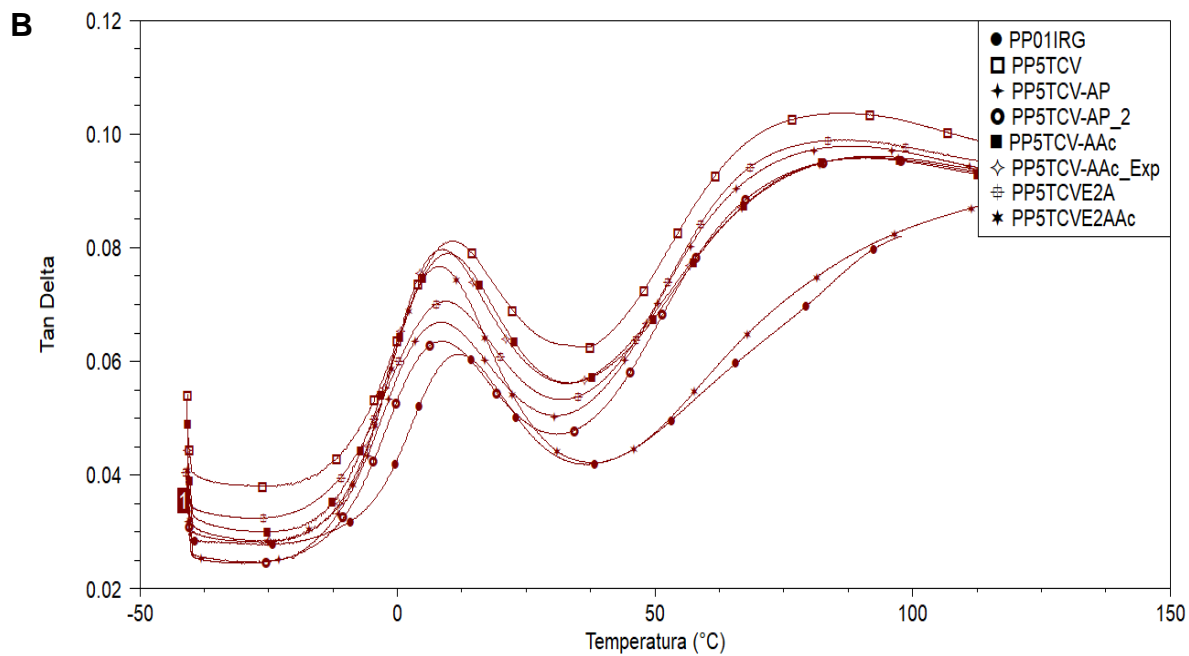
Os valores de tan delta ( $\delta$ ) menores que o da amostra de referência que são apresentados na tabela, indicam que os compósitos produzidos apresentaram certa rigidez. Entretanto, como mencionado, em geral as fibras inseridas na matriz não foram capazes de gerar reforço (TABOADA, CARVALHO e SOBRAL, 2008).

Como já mencionado, a presença das fibras de TCV que sofreram explosão em condições mais rígidas deslocou a transição  $\beta$ , que corresponde à transição vítrea, para temperaturas inferiores, apontando que nesses sistemas a movimentação das cadeias é facilitada (SANTOS, 2007).

**Figura 35:** Tan Delta dos compósitos de (a) 2% de fibras (b) 5% de fibras de TCV em diferentes métodos de explosão e (c) 5% de fibras de TCV extrusada com 120 rpm.



**Figura 35:** Tan Delta dos compósitos de (a) 2% de fibras (b) 5% de fibras de TCV em diferentes métodos de explosão e (c) 5% de fibras de TCV extrusada com 120 rpm (continuação)

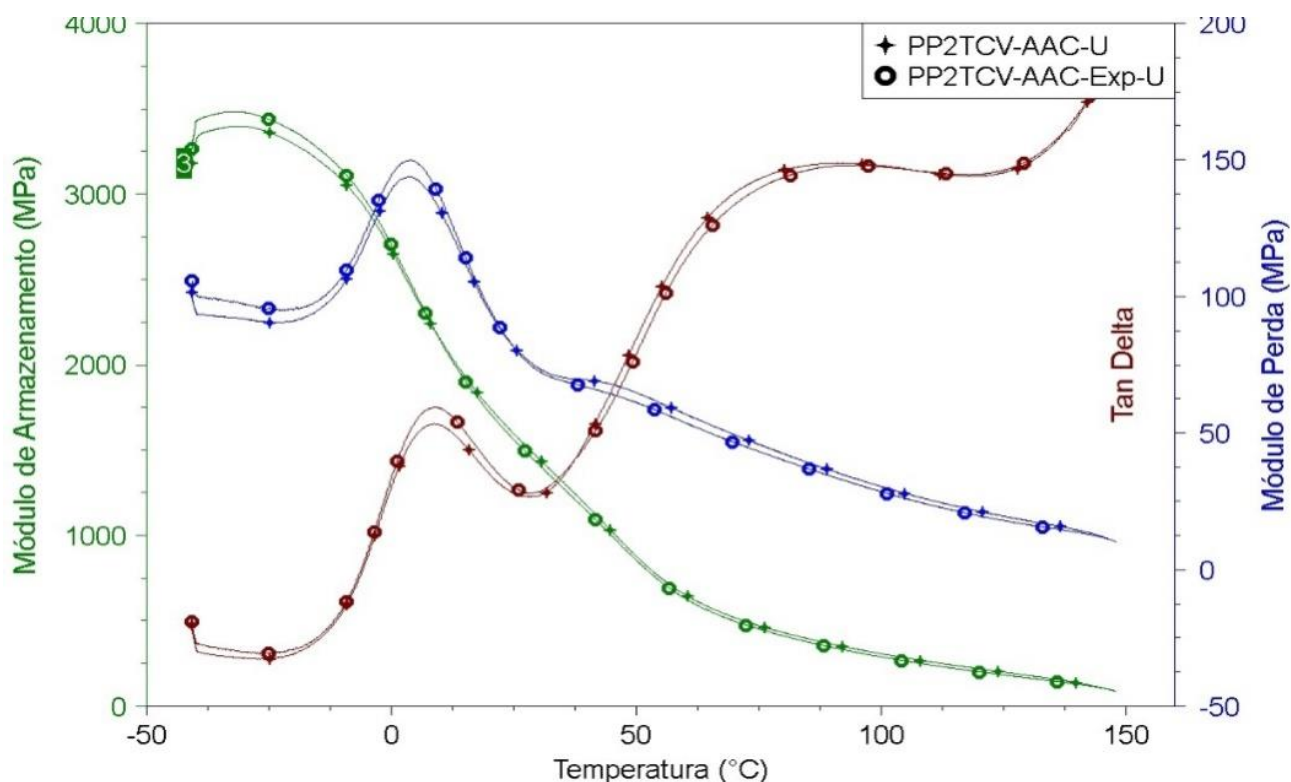


Fonte: Elaborado pelo autor



Para os compósitos com inserção de fibras tratadas por explosão de vapor d'água e anidrido acético, com posterior passagem pelo homogeneizador Ultraturrax, na Figura 36 são apresentadas as curvas do módulo de armazenamento, de perda e tan delta. Observa-se que o comportamento dos materiais compósitos foi bem semelhante aos demais produzidos, apresentando uma queda na Tg em relação ao PP de referência, que indica a presença de maior volume livre no compósito indicando, assim, menor adesão entre a fibra e a matriz, isto é, menor compatibilidade (VASCO, *et al.*,2014). Além disso, a tan delta Max 1 (na Tg) tendeu a diminuir ligeiramente, mostrando que a interação entre as fibras e as cadeias poliméricas reduziu a capacidade do polipropileno em cristalizar-se, enquanto a tan delta Max 2 (relativa à fração cristalina) não variou.

**Figura 36:** Curvas do Módulo de armazenamento, módulo de perda e tan delta dos compósitos com 2% de fibra acetiladas e que passaram pelo ultraturrax.



Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 18: Dados retirados das curvas de DMA

Compósito	E' 25°C (MPa)	E'' 25°C (MPa)	Tg, tan $\delta$ (°C)	Tg, E'' (°C)	Tan $\delta$ 1 Máximo	Tan $\delta$ 2 Máximo
PP01IRG	1399	67	10,9	8,4	0,0610	0,0702
<b>PP2TCV</b>	<b>1570</b>	<b>85</b>	<b>9,4</b>	<b>5,5</b>	<b>0,0697</b>	<b>0,0972</b>
PP5TCV	1521	101	8,0	6,1	0,0811	0,1037
<b>PP2TCV-AP</b>	<b>1168</b>	<b>48</b>	<b>8,7</b>	<b>6,6</b>	<b>0,0483</b>	<b>0,0952</b>
PP5TCV-AP	1707	89	5,9	3,3	0,0668	0,0979
<b>PP2TCV-AP_2</b>	<b>1592</b>	<b>85</b>	<b>13,8</b>	<b>10,0</b>	<b>0,0621</b>	<b>0,0927</b>
PP5TCV-AP_2	1446	71	6,1	4,0	0,0636	0,0959
<b>PP2TCV-AAc</b>	<b>1548</b>	<b>72</b>	<b>9,6</b>	<b>5,5</b>	<b>0,0572</b>	<b>0,0978</b>
PP5TCV-AAc	1519	92	6,1	4,2	0,0790	0,0958
<b>PP2TCV-AAc_U</b>	<b>1595</b>	<b>82</b>	<b>7,6</b>	<b>3,2</b>	<b>0,0612</b>	<b>0,0954</b>
<b>PP2TCV-AAc_Exp</b>	<b>1700</b>	<b>86</b>	<b>9,4</b>	<b>4,9</b>	<b>0,0645</b>	<b>0,0941</b>
PP5TCV-AAc_Exp	1573	94	6,5	3,9	0,0796	0,0961
<b>PP2TCV-AAc_Exp_U</b>	<b>1561</b>	<b>81</b>	<b>7,7</b>	<b>3,6</b>	<b>0,0635</b>	<b>0,0953</b>
<b>PP2TCVE2A</b>	<b>1973</b>	<b>117</b>	<b>8,9</b>	<b>4,3</b>	<b>0,0758</b>	<b>0,0958</b>
PP5TCVE2A	1486	83	6,6	4,6	0,0706	0,0989
PP5E2A120	1301	69	7,2	2,8	0,0662	0,0898
<b>PP2TCVE2AAc</b>	<b>1191</b>	<b>69</b>	<b>9,1</b>	<b>4,1</b>	<b>0,0687</b>	<b>0,0977</b>
PP5TCVE2AAc	1580	79	6,0	3,7	0,0767	0,0768

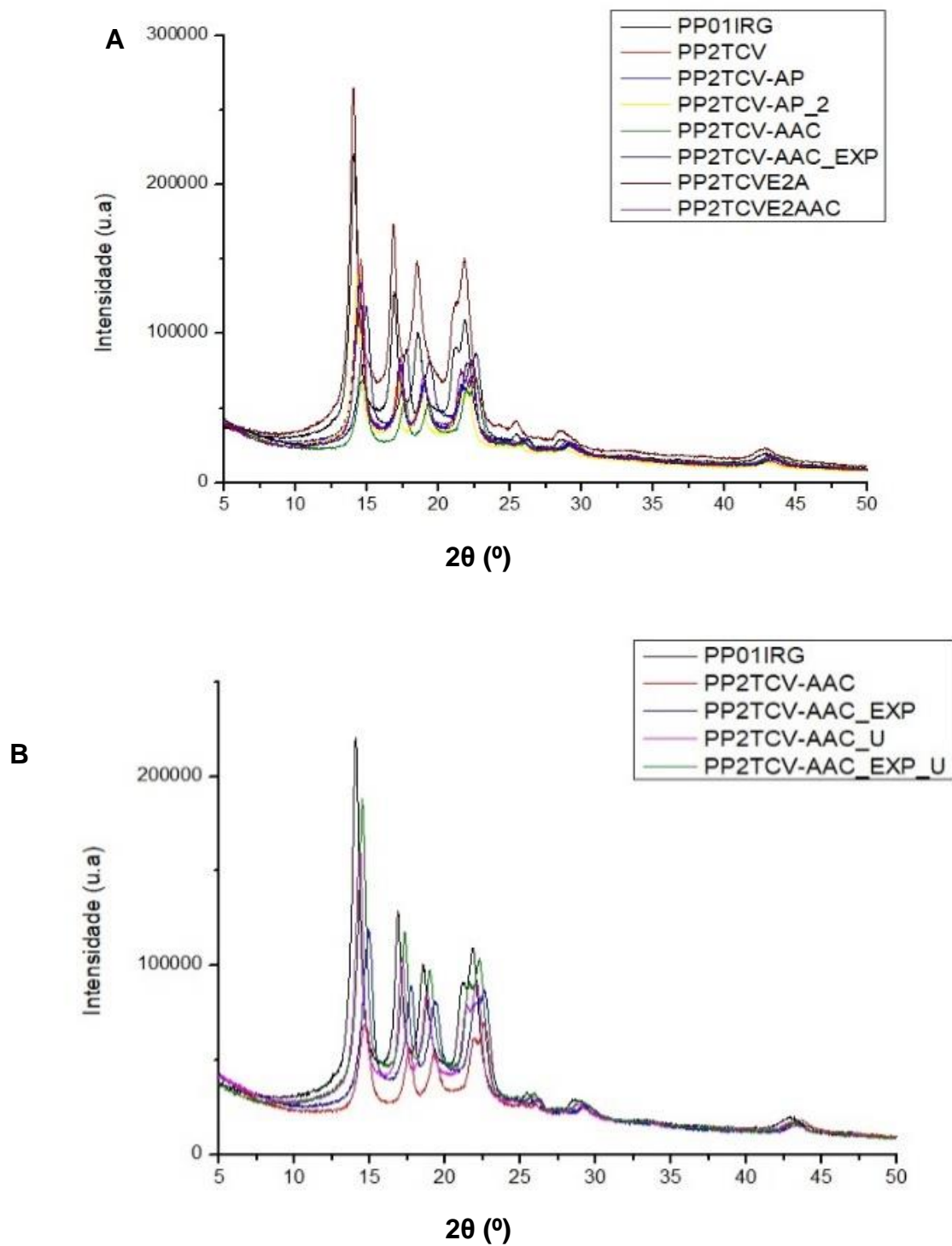
Tan $\delta_{\max 1}$ : Tg; Tan $\delta_{\max 2}$ : transição  $\alpha$

Fonte: Elaborado pelo autor

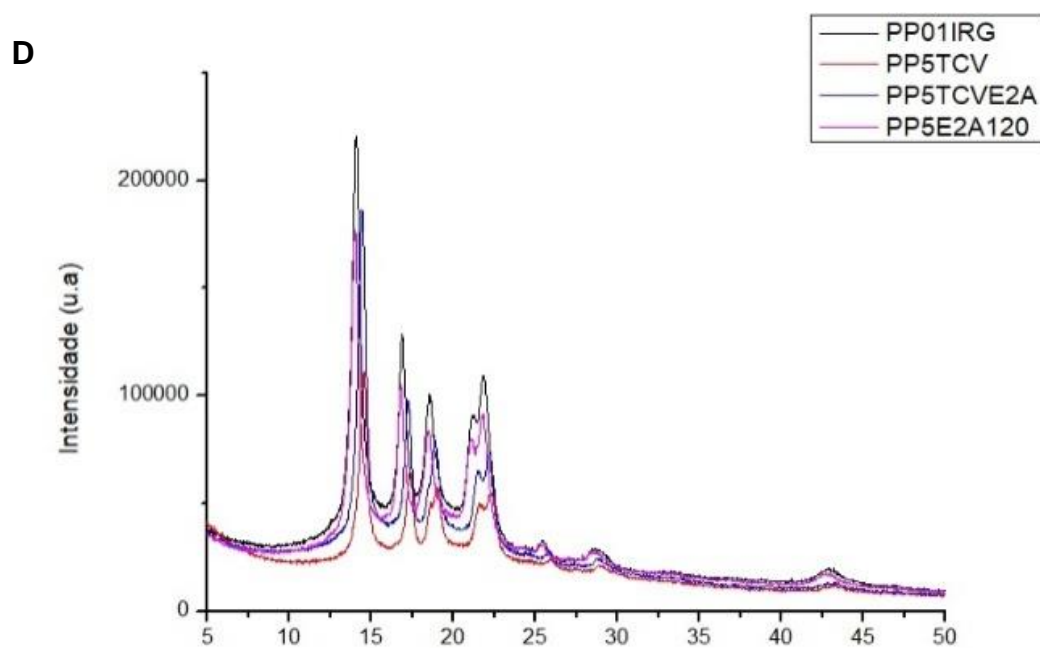
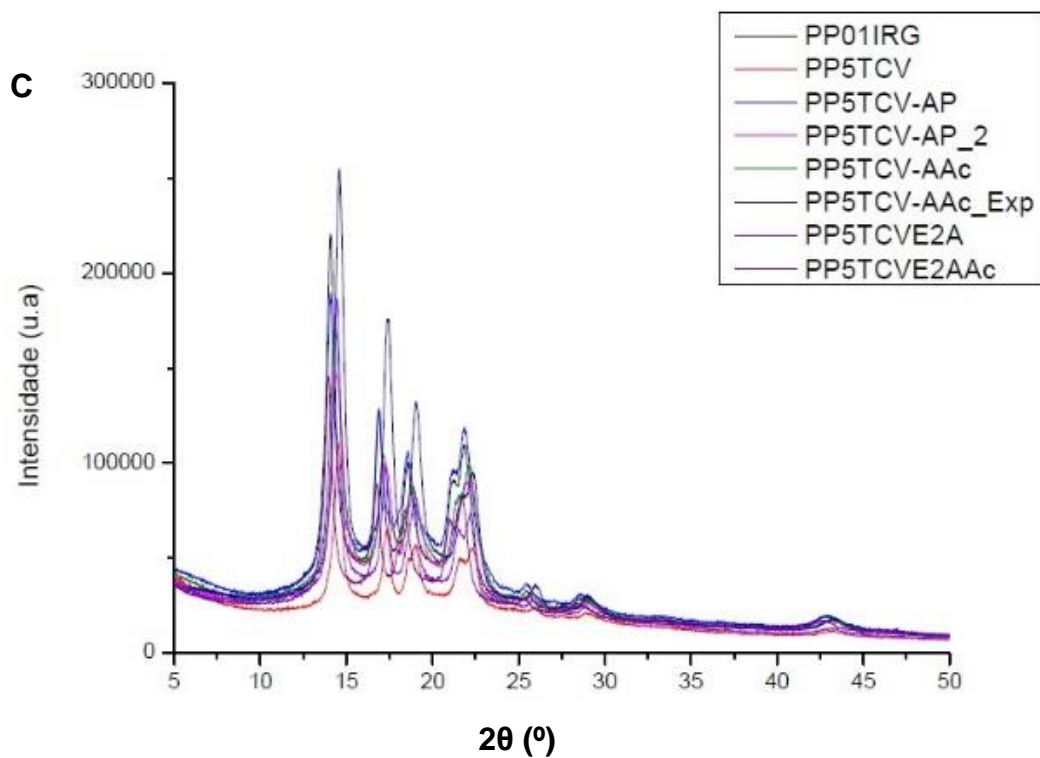
### 5.3.3 Análise de difração de raios X

Na Figura 37 são apresentados os difratogramas dos compósitos de polipropileno e fibras de torta de café verde nas concentrações de 2 e 5% m/m. A amostra de referência obteve índice de cristalinidade de cerca de 63,6% e o compósito que apresentou maior cristalinidade foi o que contém fibras submetidas à explosão de 2 bar e 180 °C e na concentração de 5% na matriz (PP5TCVE2A), adquirindo o índice de cristalinidade de 75,3%. Dessa forma, pode-se concluir que as fibras explodidas nesta condição tiveram o comportamento de agente nucleante para o polipropileno.

**Figura 37:** Difratogramas dos compósitos (a) com 2% de TCV, (b) com 2% de TCV acetiladas e tratadas em Ultraturrax, (c) com 5% de fibras de TCV e (d) com 5% de fibras de TCV processada em extrusora com 120 rpm.



**Figura 37:** Difratogramas dos compósitos (a) com 2% de TCV, (b) com 2% de TCV acetiladas e tratadas em Ultraturrax, (c) com 5% de fibras de TCV e (d) com 5% de fibras de TCV processada em extrusora com 120 rpm (continuação)



Fonte: Elaborado pelo autor

Por meio dos dados retirados dos difratogramas e mostrados na Tabela 19, tem-se que os compósitos apresentaram os picos característicos do PP, possuindo poucas variações com a adição das fibras tratadas (BURFIELD e LOI, 1988).

De fato, as fibras submetidas ao processo de acetilação superficial, onde o grupo funcional acetila foi introduzido na matriz da fibra substituindo parte das hidroxilas presentes na sua constituição, possivelmente diminuem as interações por ligações de hidrogênio nas fibras e poderiam aumentar a interação com a matriz. Porém, esses grupos dificultaram o uso da fibra como um molde para a cristalização do PP, inibindo o alinhamento das cadeias do polímero.

A queda de cristalinidade também pode estar relacionada à formação de agregados e uma dispersão heterogênea das fibras na matriz de polipropileno, como também o teor maior de fibra pode estar propiciando o aumento de volume no compósito, conduzindo para um afastamento das cadeias do polipropileno, dificultando o aumento da cristalinidade da matriz (SANTOS, 2013).

O aumento do índice de cristalinidade dos compósitos pode ser atribuído à presença de nanofibras de celulose que podem estar agindo como nucleantes (LU, WANG e DRZAL, 2008).

Tabela 19: Resultados retirados do difratograma gerado das amostras dos compósitos

Amostras	$2\theta_{110}$ (°)	$2\theta_{040}$ (°)	$2\theta_{130}$ (°)	$2\theta_{111}$ (°)	IC (%)
PP01IRG	14,0	16,8	18,5	21,8	63,6
<b>PP2TCV</b>	<b>14,7</b>	<b>17,3</b>	<b>19,0</b>	<b>22,4</b>	<b>53,2</b>
PP5TCV	14,5	17,3	19,0	22,2	58,1
<b>PP2TCV-AP</b>	<b>14,5</b>	<b>17,2</b>	<b>19,0</b>	<b>22,4</b>	<b>73,0</b>
PP5TCV-AP	14,1	16,8	18,5	21,8	58,4
<b>PP2TCV-AP_2</b>	<b>14,2</b>	<b>17,2</b>	<b>18,9</b>	<b>22,1</b>	<b>74,8</b>
PP5TCV-AP_2	14,3	17,2	18,8	22,0	68,4
<b>PP2TCV-AAc</b>	<b>14,7</b>	<b>17,7</b>	<b>19,3</b>	<b>22,7</b>	<b>48,4</b>
PP5TCV-AAc	14,2	17,1	18,7	22,1	57,4
<b>PP2TCV-AAc_U</b>	<b>14,4</b>	<b>17,2</b>	<b>18,8</b>	<b>22,1</b>	<b>55,8</b>
<b>PP2TCV-AAc_Exp</b>	<b>14,9</b>	<b>17,7</b>	<b>19,3</b>	<b>22,5</b>	<b>52,4</b>
PP5TCV-AAc_Exp	14,6	17,4	19,3	22,3	61,1
<b>PP2TCV-AAc_Exp_U</b>	<b>14,5</b>	<b>17,3</b>	<b>19,0</b>	<b>22,4</b>	<b>53,7</b>
<b>PP2TCVE2A</b>	<b>14,1</b>	<b>16,9</b>	<b>18,5</b>	<b>21,8</b>	<b>56,5</b>
PP5TCVE2A	14,4	17,2	18,9	22,2	75,3
PP5E2A120	14,1	16,9	18,4	21,8	74,2
<b>PP2TCVE2AAc</b>	<b>14,5</b>	<b>17,3</b>	<b>19,0</b>	<b>22,4</b>	<b>57,9</b>
PP5TCVE2AAc	14,0	16,8	18,4	21,6	66,4

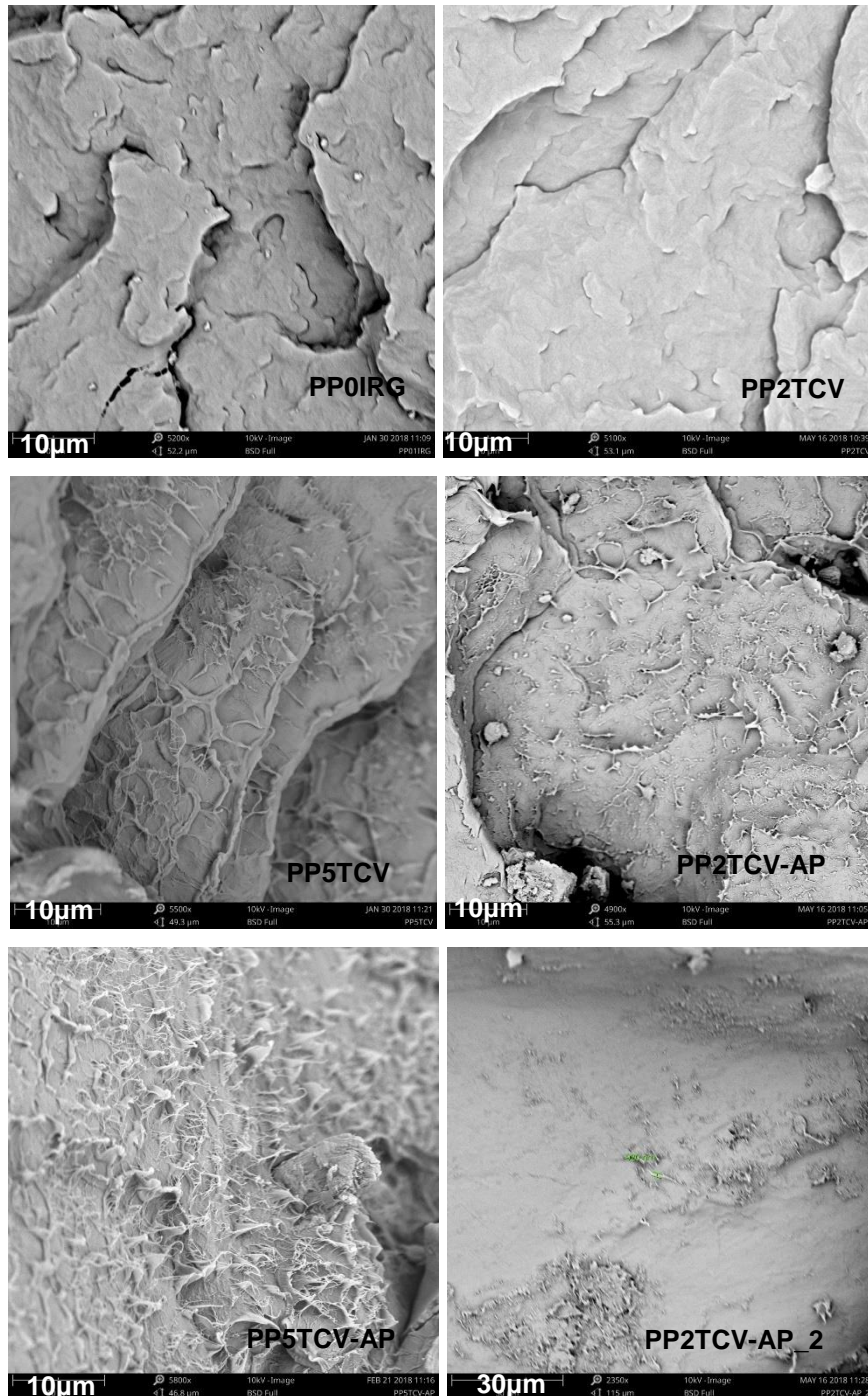
Fonte: Elaborado pelo autor

#### 5.3.4 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de SEM das superfícies de fratura dos compósitos produzidos apresentadas na Figura 38 ilustram a interação entre a matriz e a fibra. Pode-se constatar a presença de aglomerados de fibras, como no caso do compósito PP5TCVE2AAc, e essa acumulação sugere fraca adesão interfacial, onde as fibras provavelmente agiram como concentradores de

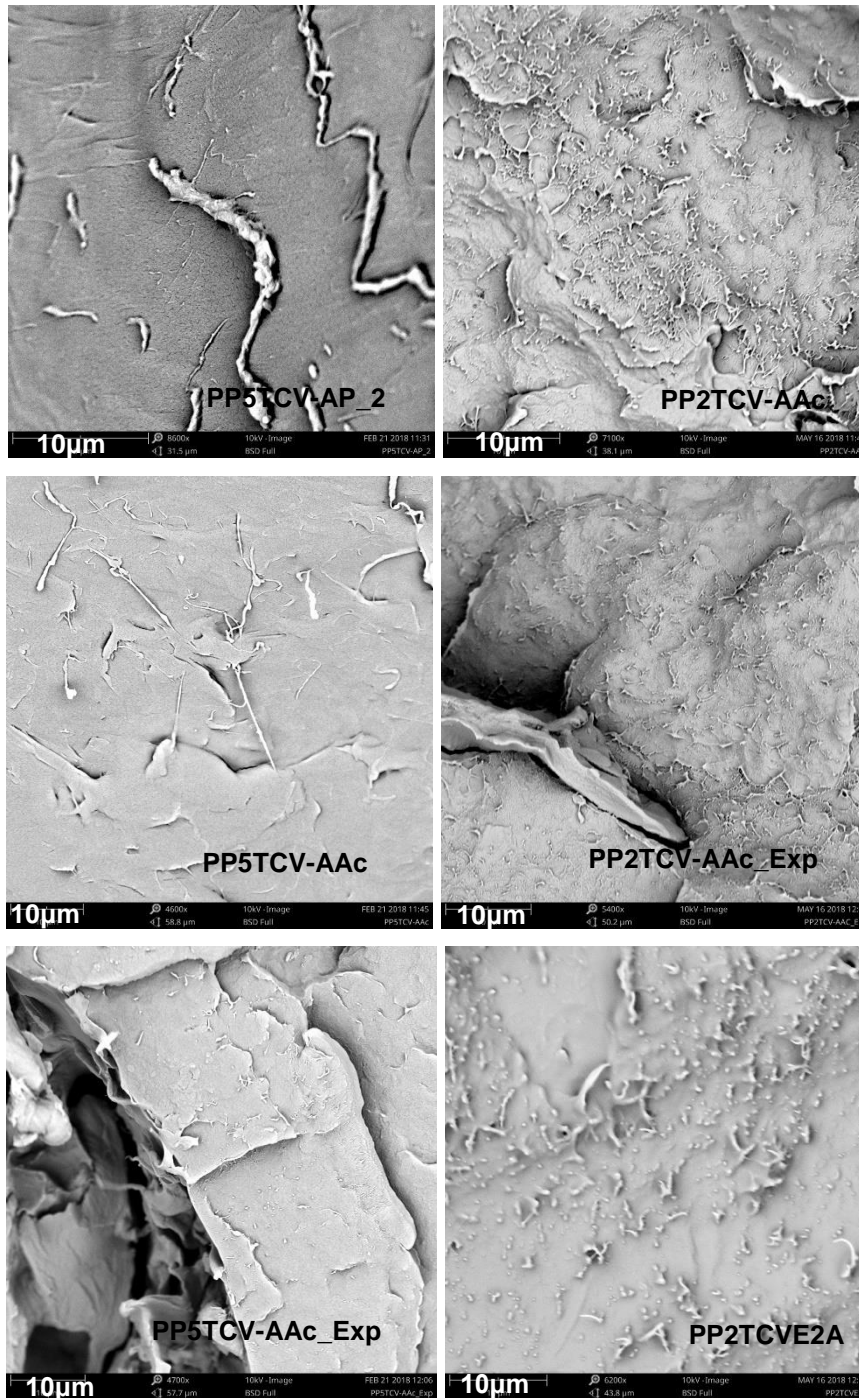
tensão que refletiram nas propriedades mecânicas apresentadas, dado que possibilitaram a diminuição do módulo do material (ZHOU e MALLICK, 2003; ZULKIFLI *et al.*, 2015).

**Figura 38:** Micrografias eletrônicas de varredura das amostras de compósitos – (a) amostra referência, PP01IRG (b) PP2TCV e (c) PP5TCV (d) PP2TCV-AP (e) PP5TCV-AP (f) PP2TCV-AP\_2 (g) PP5TCV-AP\_2 (h) PP2TCV-AAc (i) PP5TCV-AAc (j) PP2TCV-AAc\_Exp (k) PP5TCV-AAc\_Exp (l) PP2TCVE2A (m) PP5E2A (n) PP2TCVE2AAc (o) PP5TCVE2AAc (p) PP2TCV-AAc\_U (q) PP2TCV-AAc\_Exp\_U (r) PP5E2A120.



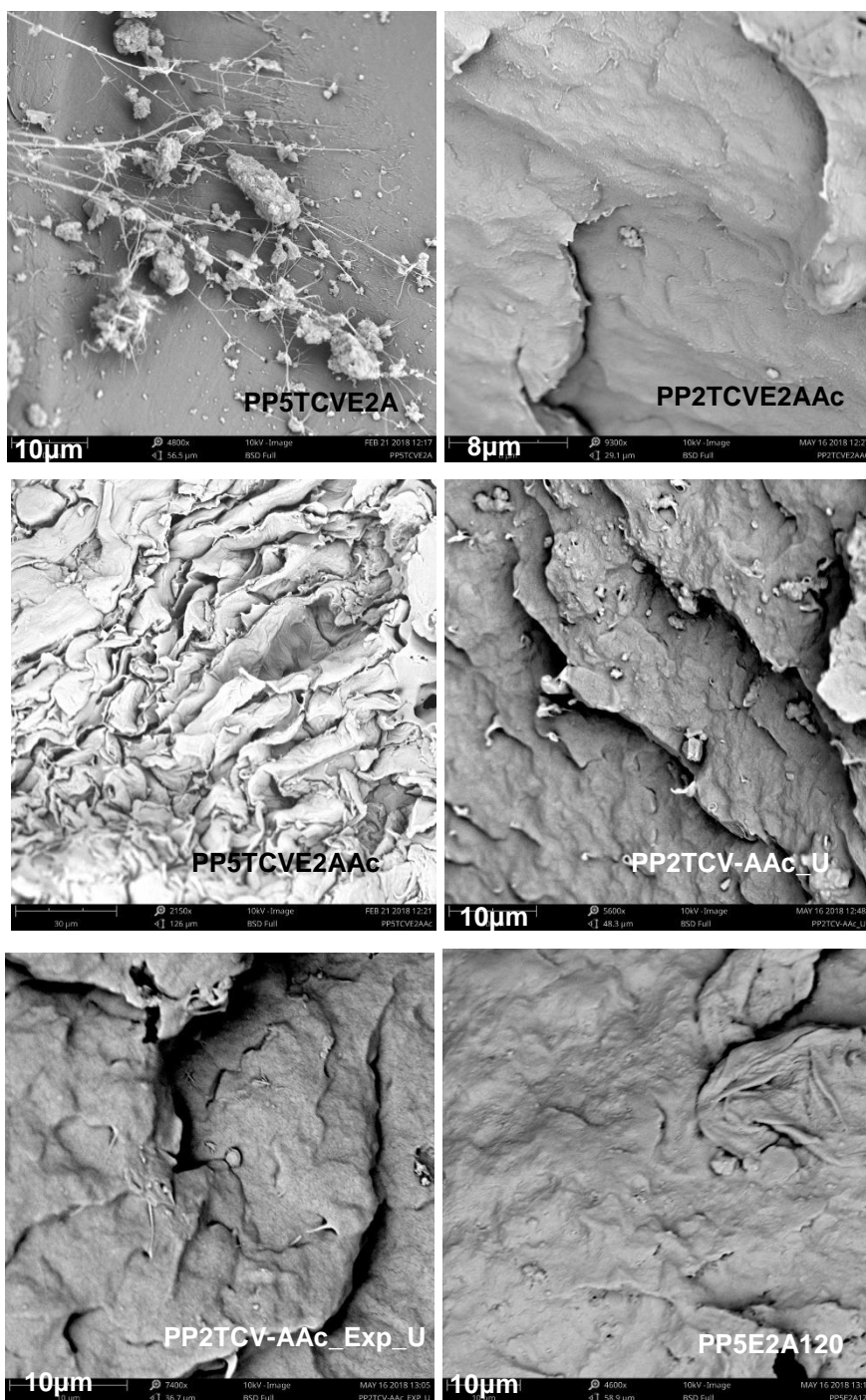


**Figura 38:** Micrografias eletrônicas de varredura das amostras de compósitos – (a) amostra referência, PP01IRG (b) PP2TCV e (c) PP5TCV (d) PP2TCV-AP (e) PP5TCV-AP (f) PP2TCV-AP\_2 (g) PP5TCV-AP\_2 (h) PP2TCV-AAc (i) PP5TCV-AAc (j) PP2TCV-AAc\_Exp (k) PP5TCV-AAc\_Exp (l) PP2TCVE2A (m) PP5E2A (n) PP2TCVE2AAc (o) PP5TCVE2AAc (p) PP2TCV-AAc\_U (q) PP2TCV-AAc\_Exp\_U (r) PP5E2A120 (continuação)





**Figura 38:** Micrografias eletrônicas de varredura das amostras de compósitos – (a) amostra referência, PP01IRG (b) PP2TCV e (c) PP5TCV (d) PP2TCV-AP (e) PP5TCV-AP (f) PP2TCV-AP\_2 (g) PP5TCV-AP\_2 (h) PP2TCV-AAc (i) PP5TCV-AAc (j) PP2TCV-AAc\_Exp (k) PP5TCV-AAc\_Exp (l) PP2TCVE2A (m) PP5E2A (n) PP2TCVE2AAc (o) PP5TCVE2AAc (p) PP2TCV-AAc\_U (q) PP2TCV-AAc\_Exp\_U (r) PP5E2A120 (continuação)



Fonte: Elaborado pelo autor

Observando as imagens, pode-se notar que nos compósitos há espaços aparentemente sem a presença de fibra, o que indica que não houve boa dispersão, proporcionando, portanto, uma queda na rigidez do material

produzido (PANAITESCU et al., 2015). Entretanto, não é possível perceber a adesão da matriz de polipropileno na superfície das fibras, como no caso dos compósitos formados pelas fibras sem tratamento e explodidas com anidrido acético (PP2TCV, PP5TCV, PP2TCV-AAc, PP5TCV-AAc, PP2TCV-AAc\_Exp, PP5TCV-AAc\_Exp), mostrando que não há molhabilidade entre as fases (contínua e dispersa) afetando portanto, a eficiência na transferência de tensões (MANO et al.; 2013).

Para as amostras que possuem 5% de fibra foi possível observar regiões com maior deformação plástica na superfície, como reportado por Imamura (2010), que associa tal fato ao aumento do teor de carga, que resulta em maior densidade de microfibrilação na superfície da matriz.

Contudo, para o compósito de PP2TCVE2A, houve uma melhor dispersão e molhabilidade entre os componentes, e assim maior adesão, propiciado pela metodologia adotada para a explosão associada ao processo de extrusão, implicando em melhores propriedades térmicas e mecânicas que os demais compósitos.

### 5.3.5 Análise de Calorimetria de Varredura Diferencial

Os dados referentes às curvas (apresentadas no Anexo) resultantes das análises de DSC das amostras dos compósitos de PP com fibras de TCV nos teores de 2 e 5% são apresentados na Tabela 20, onde se observa que os compósitos constituídos de 5% de fibra não afetaram as temperaturas de cristalização e de fusão do polímero. Comportamento similar foi observado nos trabalhos de Líbano, Visconte e Pacheco (2012) empregando materiais compósitos de PP com argila e por Furlan, Duarte e Mauler (2012) quando avaliaram a inserção de casca de aveia na matriz de PP.

Para a maioria dos compósitos com 2% de fibra de TCV observa-se um decréscimo na temperatura de cristalização indicando que aparentemente a fibra não atuou como agente nucleante, dado que a nucleação geralmente diminui o tamanho dos esferulitos, ocasionando o aumento da  $T_c$  dos materiais, o que não foi verificado (FURLAN, DUARTE e MAULER, 2012).

A cristalinidade ( $X_c$ ) normalmente decresce com o aumento da quantidade de fibras nas amostras, entretanto pela presente análise observa-se

que há um decréscimo no índice de cristalinidade dos compósitos com 2% de fibra, indicando que neste caso, houve a formação de cristais menores e menos perfeitos. Isto significa que as fibras dificultaram a cristalização do PP.

Deve-se notar que os valores de  $X_c$  calculados por DSC são muito diferentes dos índices de cristalinidade obtidos por XRD (Tabela 20). O DSC é um método comparativo e normalmente resulta em graus de cristalinidade menores por não detectar a entalpia de fusão de cristais muito pequenos.

**Tabela 20:** Temperaturas de cristalização ( $T_c$ ), de fusão ( $T_m$ ) e grau de cristalinidade ( $X_c$ ) da amostra padrão (PP01IRG) e dos compósitos de polipropileno com fibras de TCV

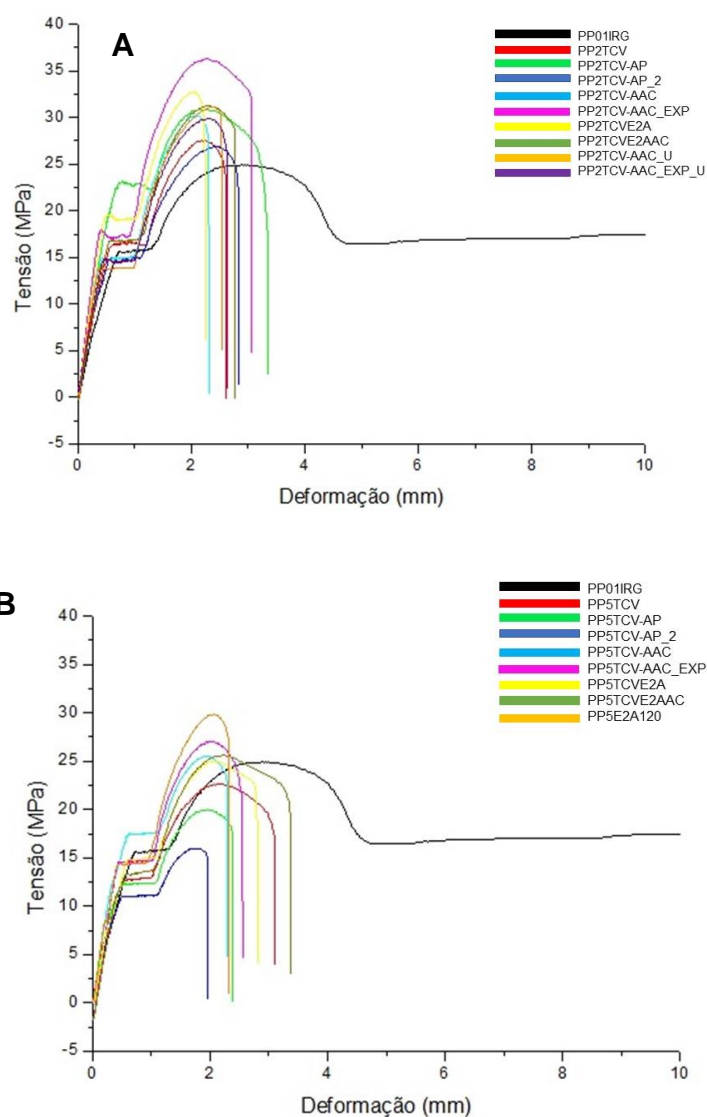
Amostras	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$X_c$ (%)	IC (%)
PP01IRG	121	162	56	63,6
<b>PP2TCV</b>	<b>108</b>	<b>166</b>	<b>41</b>	<b>53,2</b>
PP5TCV	120	162	54	58,1
<b>PP2TCV-AP</b>	<b>113</b>	<b>164</b>	<b>60</b>	<b>73,0</b>
PP5TCV-AP	120	162	44	58,4
<b>PP2TCV-AP_2</b>	<b>114</b>	<b>164</b>	<b>61</b>	<b>74,8</b>
PP5TCV-AP_2	121	162	46	68,4
<b>PP2TCV-AAc</b>	<b>113</b>	<b>164</b>	<b>52</b>	<b>48,4</b>
PP5TCV-AAc	121	162	55	57,4
<b>PP2TCV-AAc_U</b>	<b>109</b>	<b>167</b>	<b>47</b>	<b>55,8</b>
<b>PP2TCV-AAc_Exp</b>	<b>113</b>	<b>164</b>	<b>56</b>	<b>52,4</b>
PP5TCV-AAc_Exp	121	163	55	61,1
<b>PP2TCV-AAc_Exp_U</b>	<b>113</b>	<b>164</b>	<b>51</b>	<b>53,7</b>
<b>PP2TCVE2A</b>	<b>113</b>	<b>165</b>	<b>49</b>	<b>56,5</b>
PP5TCVE2A	120	163	55	75,3
PP5E2A120	121	162	63	74,2
<b>PP2TCVE2AAc</b>	<b>120</b>	<b>163</b>	<b>64</b>	<b>57,9</b>
PP5TCVE2AAc	120	163	53	66,4

Fonte: Elaborado pelo autor

### 5.3.6 Ensaio de tração

Na Figura 39 são apresentadas as curvas referentes ao ensaio de tração dos compósitos produzidos de polipropileno e fibras de TCV explodidas a vapor, onde se observa que todos os compósitos com exceção de PP5TCVE2A, apresentaram aumento no módulo de Young em comparação ao polipropileno de referência, com acréscimo acentuado da tensão no ponto de escoamento e na ruptura, aumentando significativamente o limite de resistência do material. Esse comportamento confirma os resultados dos módulos de armazenamento obtidos por DMA.

**Figura 39:** (A) Curvas de tensão x deformação dos compósitos com 2% e (B) com 5% de fibra de TCV



Fonte: Elaborado pelo autor

A amostra de referência apresenta comportamento característico de termoplástico e, dessa maneira, possui elevada deformação na ruptura e módulo relativamente menor, exibido na Tabela 21. Entretanto, os compósitos revelam um comportamento mais frágil, dado que possuem menor deformação, evidenciando que com a inserção de fibras curtas, como no caso de TCV, há a redução do estiramento possível em contraponto com o aumento no módulo e da resistência à tração (OTA, 2004).

A tendência no aumento do módulo de Young está associada à introdução de cargas, entretanto o comportamento de maior fragilidade é devido às fibras fornecerem descontinuidades na matriz polimérica, dificultando assim a transferência de carga, diminuindo, portanto, o alongamento dos compósitos. Tal fato é fortemente influenciado pela distribuição das fibras na matriz, como também pelas falhas geradas pela fraca interação entre fibra e matriz (PAULA, 2011). Yang e Gardner (2011) observaram esse efeito ao adicionarem microfibrilas de celulose na matriz de polipropileno, e associaram tal fato à adição de carga de reforço e possível aglomeração das fibras.

Observou-se, portanto, que na maioria dos compósitos com 5% de fibra, houve uma diminuição no módulo de Young em relação aos compósitos com 2% de fibra. Em nenhum dos casos, foi observada grande deformação dos materiais obtidos com fibras, evidenciando a maior fragilidade dos mesmos, com redução da elasticidade, entretanto, nota-se um significativo aumento da tensão na ruptura (PÃPÃRITÃ *et al.*, 2014; PREMALAR, ISMAIL e BAHARIN, 2002).

Tal comportamento foi observado no trabalho desenvolvido por Yang e Gardner (2011), onde foram empregadas nanofibras de celulose na matriz de polipropileno, podendo-se sugerir que no presente estudo as fibras de TCV explodidas a vapor nos compósitos podem ter sido parcialmente nanofriladas, e dessa forma, estariam influenciando as propriedades mecânicas mesmo em quantidades tão pequenas. Desse modo, os compósitos produzidos possuiriam fibras tanto micro quanto nanométricas. A diferença em relação aos compósitos preparados pelos autores citados, foi que eles observaram queda na tensão máxima em relação ao PP, enquanto no presente trabalho houve o aumento da tensão máxima de todos os compósitos de polipropileno/TCV comparados à amostra de referência, atingindo uma tensão máxima de até 32% maior.

Tabela 21: Dados do ensaio de tração dos compósitos.

Amostras	$\sigma$ máx. (MPa)	$\sigma$ rupt. (MPa)	$\epsilon$ escoam. (%)	Módulo de Young (MPa)
PP01IRG	24,96 $\pm$ 1,9	18,74 $\pm$ 4,9	237,82 $\pm$ 0,9	885 $\pm$ 1,32
<b>PP2TCV</b>	<b>29,48 <math>\pm</math>1,3</b>	<b>25,44 <math>\pm</math>4,9</b>	<b>8,66 <math>\pm</math>4,11</b>	<b>1212 <math>\pm</math>1,65</b>
PP5TCV	22,60 $\pm$ 1,9	14,78 $\pm$ 2,0	10,34 $\pm$ 1,6	1199 $\pm$ 0,7
<b>PP2TCV-AP</b>	<b>30,87 <math>\pm</math>1,4</b>	<b>17,55 <math>\pm</math>3,8</b>	<b>11,12 <math>\pm</math>1,3</b>	<b>1398 <math>\pm</math>0,8</b>
PP5TCV-AP	27,79 $\pm$ 2,9	24,25 $\pm$ 3,5	7,84 $\pm$ 1,8	1444 $\pm$ 2,1
<b>PP2TCV-AP_2</b>	<b>30,75 <math>\pm</math>1,4</b>	<b>26,23 <math>\pm</math>2,7</b>	<b>9,39 <math>\pm</math>1,1</b>	<b>1390 <math>\pm</math>1,1</b>
PP5TCV-AP_2	25,48 $\pm$ 2,3	24,02 $\pm$ 4,5	6,49 $\pm$ 2,7	1516 $\pm$ 3,9
<b>PP2TCV-AAc</b>	<b>30,29 <math>\pm</math>1,0</b>	<b>28,19 <math>\pm</math>2,9</b>	<b>7,63 <math>\pm</math>1,7</b>	<b>1510 <math>\pm</math>1,2</b>
<b>PP2TCV-AAc_U</b>	<b>31,06 <math>\pm</math>3,9</b>	<b>30,68 <math>\pm</math>3,1</b>	<b>8,31 <math>\pm</math>1,7</b>	<b>1466 <math>\pm</math>1,7</b>
PP5TCV-AAc	25,46 $\pm$ 1,8	22,80 $\pm$ 4,4	7,63 $\pm$ 2,4	1357 $\pm$ 1,0
<b>PP2TCV-AAc_Exp</b>	<b>33,18 <math>\pm</math>1,7</b>	<b>28,98 <math>\pm</math>3,2</b>	<b>10,19 <math>\pm</math>1,7</b>	<b>1658 <math>\pm</math>1,5</b>
<b>PP2TCV-AAc_Exp_U</b>	<b>32,10 <math>\pm</math>2,2</b>	<b>28,51 <math>\pm</math>2,8</b>	<b>8,73 <math>\pm</math>0,80</b>	<b>1390 <math>\pm</math>1,6</b>
PP5TCV-AAc_Exp	27,05 $\pm$ 2,6	20,45 $\pm$ 3,5	8,48 $\pm$ 1,8	1176 $\pm$ 1,3
<b>PP2TCVE2A</b>	<b>32,73 <math>\pm</math>1,9</b>	<b>29,31 <math>\pm</math>2,2</b>	<b>7,44 <math>\pm</math>1,8</b>	<b>1557 <math>\pm</math>1,2</b>
PP5TCVE2A	24,95 $\pm$ 4,4	8,15 $\pm$ 4,1	6,17 $\pm$ 1,8	843 $\pm$ 2,0
PP5E2A120	29,90 $\pm$ 1,3	27,05 $\pm$ 1,5	8,17 $\pm$ 0,8	1133 $\pm$ 1,8
<b>PP2TCVE2AAc</b>	<b>31,26 <math>\pm</math>3,5</b>	<b>29,05 <math>\pm</math>2,2</b>	<b>9,14 <math>\pm</math>1,9</b>	<b>1279 <math>\pm</math>2,2</b>
PP5TCVE2AAc	25,60 $\pm$ 2,1	18,67 $\pm$ 3,0	11,24 $\pm$ 1,9	1046 $\pm$ 1,00

Fonte:Elaborado pelo autor

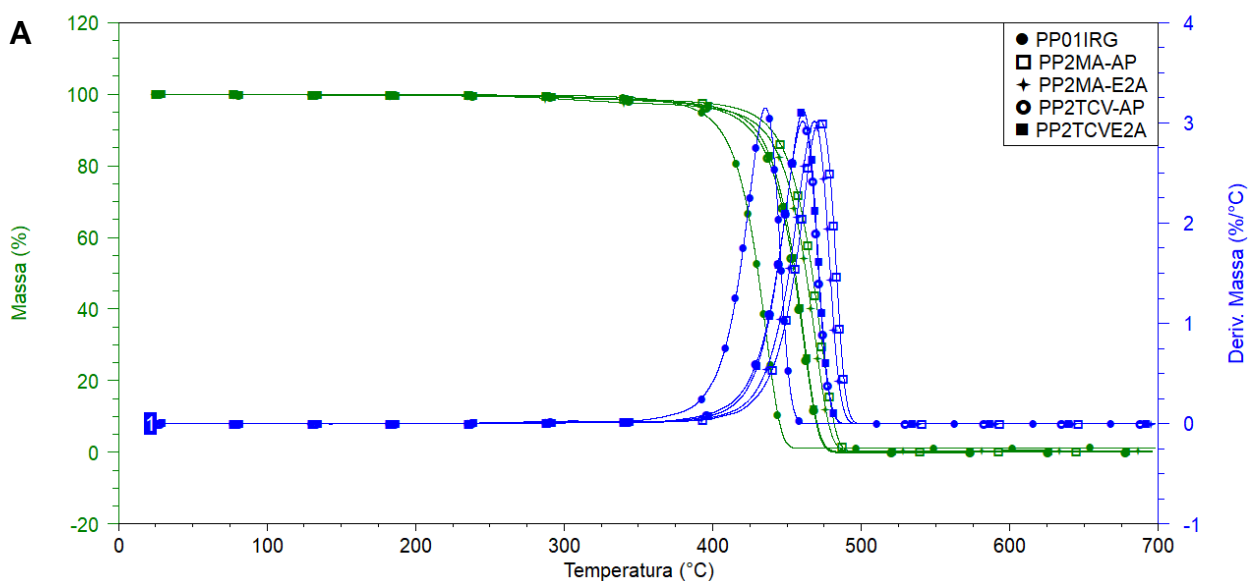
## 5.4 CARACTERIZAÇÕES DOS COMPÓSITOS PRODUZIDOS COM 2% DE FIBRA DE TCV E COMPATIBILIZANTE

Após a avaliação do efeito da adição de carga, foram selecionadas as fibras TCV-AP e TCVE2A e estas foram adicionadas na matriz de polipropileno na concentração de 2% com ação de 1% de compatibilizante. Os resultados das análises realizadas estão descritos nos itens a seguir.

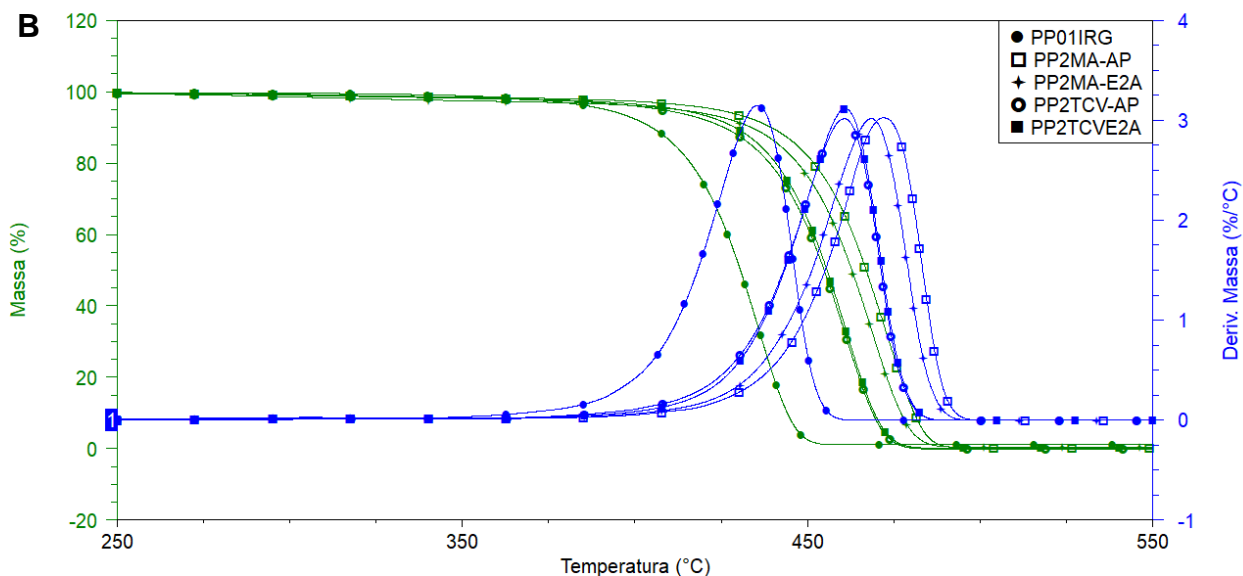
### 5.4.1 Análise termogravimétrica dos compósitos com compatibilizante

Na Figura 40 são exibidas as curvas de TG/DTG dos compósitos de polipropileno com e sem compatibilizante, onde nota-se que estes apresentaram melhor estabilidade térmica que a amostra de referência (PP01IRG).

**Figura 40:** (a) Análise Termogravimétrica dos compósitos de PP com fibras em diferentes processos de explosão de vapor d'água com compatibilizante (b) Detalhes das curvas apresentadas – ajuste do eixo x de 250 a 550°C.



**Figura 41:** (a) Análise Termogravimétrica dos compósitos de PP com fibras em diferentes processos de explosão de vapor d'água com compatibilizante (b) Detalhes das curvas apresentadas – ajuste do eixo x de 250 a 550°C.



Fonte: Elaborado pelo autor

Observa-se pelos termogramas que o início da degradação dos compósitos passa a ser em maiores temperaturas, de cerca de 30 °C superiores que o polímero somente com antioxidante. Comparando-se esses materiais com os compósitos dessas mesmas fibras e na mesma concentração, mas sem o PP maleatado (PPMA), suas  $T_{máx}$  foram em torno de 461°C, enquanto com PPMA chegou a 470°C auxiliou ainda mais nas propriedades térmicas dos compósitos, dado que o agente de acoplamento (PP maleatado) propicia maior interação da matriz com a fibra (CORREA *et al.*, 2003; WANG *et al.*, 2011).



**Tabela 22:** Dados relativos às curvas de TG e DTG dos compósitos com compatibilizante

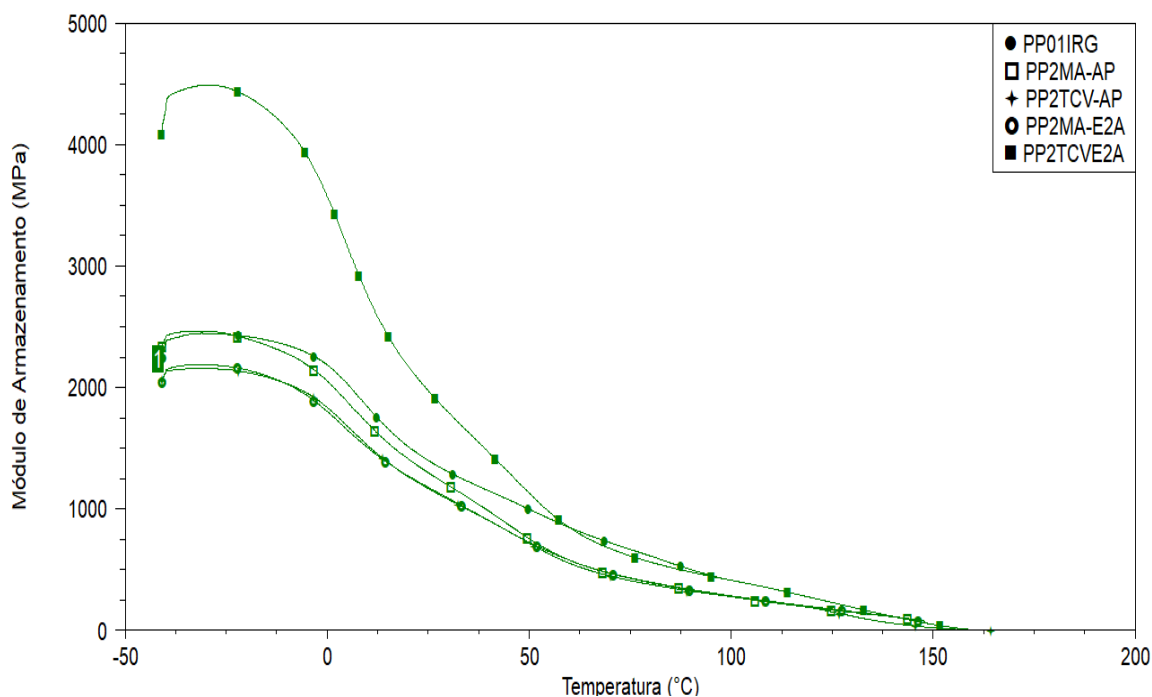
<b>Amostra</b>	<b>Teor de Umidade (%)</b>	<b>T<sub>onset</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>máx</sub> (°C)</b>	<b>Resíduo (%)</b>
PP01IRG	0,06	415	436	1,25
<b>PP2MA-AP</b>	<b>0,06</b>	<b>450</b>	<b>472</b>	<b>0,27</b>
PP2TCV-AP	0,14	438	461	0,72
<b>PP2MA-E2A</b>	<b>0,18</b>	<b>446</b>	<b>468</b>	<b>0,45</b>
PP2TCVE2A	0,19	440	461	0,05

Fonte: Elaborado pelo autor

#### 5.4.2 Análise dinâmico-mecânica dos compósitos com compatibilizante

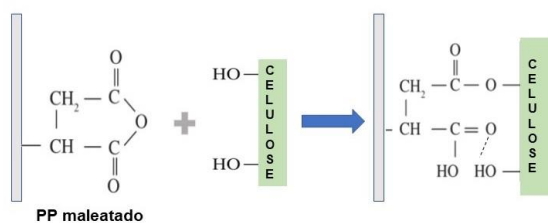
Na Figura 41 são apresentadas as curvas que correspondem aos módulos de armazenamento dos compósitos de polipropileno/TCV com e sem compatibilizante, e os valores estão descritos na Tabela 23. Percebe-se uma queda acentuada no módulo  $E'$ , desde temperaturas mais baixas, e isto está relacionado à adição de agente de acoplamento, que é um material de baixo módulo. Contudo, esperava-se que este agente propiciasse uma melhor transferência de esforços entre carga e matriz, promovida pelas ligações covalentes e outras interações entre o agente de acoplamento e a fibra, como esquematizado na Figura 42. Dessa forma, associa-se a essa perda à concentração do PP maleatado não ter sido adequada para essa composição, pois, de acordo com Santos (2007), para cada composição de matriz/tipo de fibra há uma concentração de agente de acoplamento ideal, e quando o teor é baixo, há perda nas propriedades mecânicas, como também foi observado neste estudo da literatura com compósitos de polipropileno com fibras de coco.

**Figura 42:** Módulo de Armazenamento dos compósitos com 2% de fibra e 1% de PP maleatado



Fonte: Elaborado pelo autor

**Figura 43:** Mecanismo de acoplamento do PP maleatado com fibras celulósicas

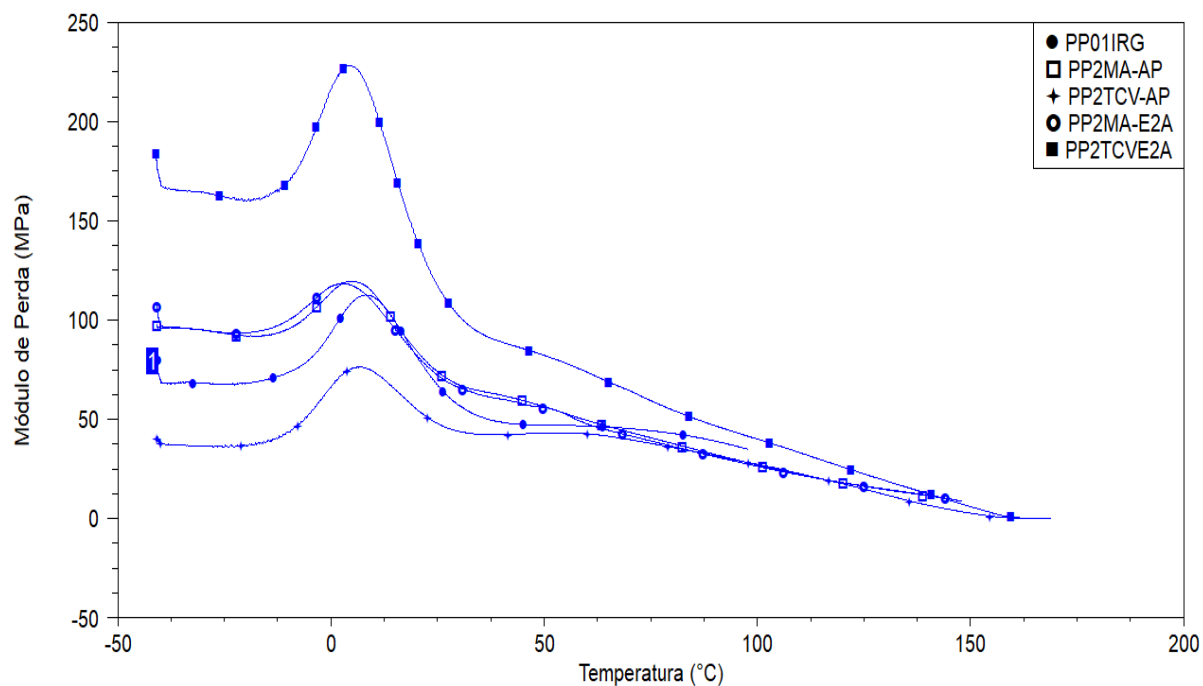


Fonte: Elaborado pelo autor

Já para a análise do módulo de perda, observa-se que a Tg dos compósitos com PP maleatado diminuiu, como também foi observado para os demais compósitos sem a adição de agente de acoplamento. Além disso, o comportamento foi bem semelhante ao constatado no módulo de armazenamento, dado que a concentração de agente de acoplamento provavelmente não foi suficiente para melhorar a molhabilidade da fibra pela matriz, resultando em um desempenho mecânico inferior. Isto é, o PP maleatado plastificou o polímero. O valor da tan delta máxima na Tg não

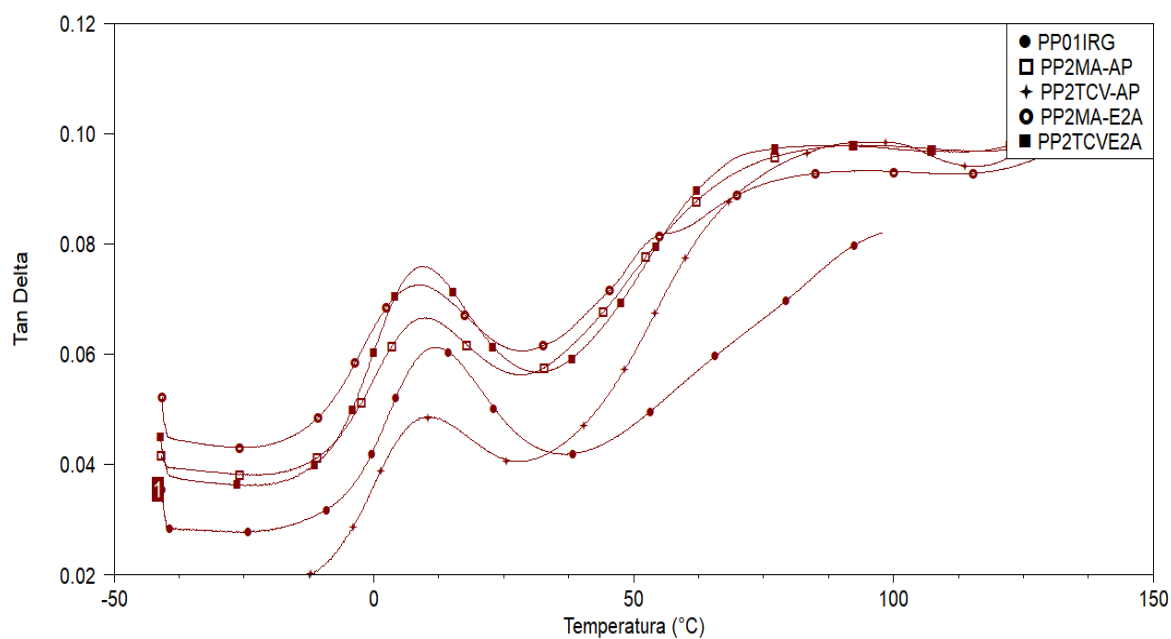
aumentou nos dois casos, como seria esperado nos compósitos com compatibilizante.

**Figura 44:** Módulo de Perda dos compósitos com 2% de fibra e 1% de PP maleatado



Fonte: Elaborado pelo autor

**Figura 45:** Tan Delta dos compósitos com 2% de fibra e 1% de PP maleatado



Fonte: Elaborado pelo autor

O compósito com agente de acoplamento apresentou valor inferior de tan delta ao dos compósitos sem adição de PP maleatado, (compósitos PP2MA-E2A). Dessa forma, a fibra não se ancorou na matriz do polipropileno, não sendo eficiente como reforço. Sanadi *et al.* (1999) avaliaram que a possível razão para tal fato seria a formação de uma rígida fase polimérica ao redor das fibras sem agente de acoplamento ou uma alteração na orientação das fibras com a adição de agentes de acoplamento.

**Tabela 23:** Dados retirados das curvas de DMA dos compósitos com compatibilizante

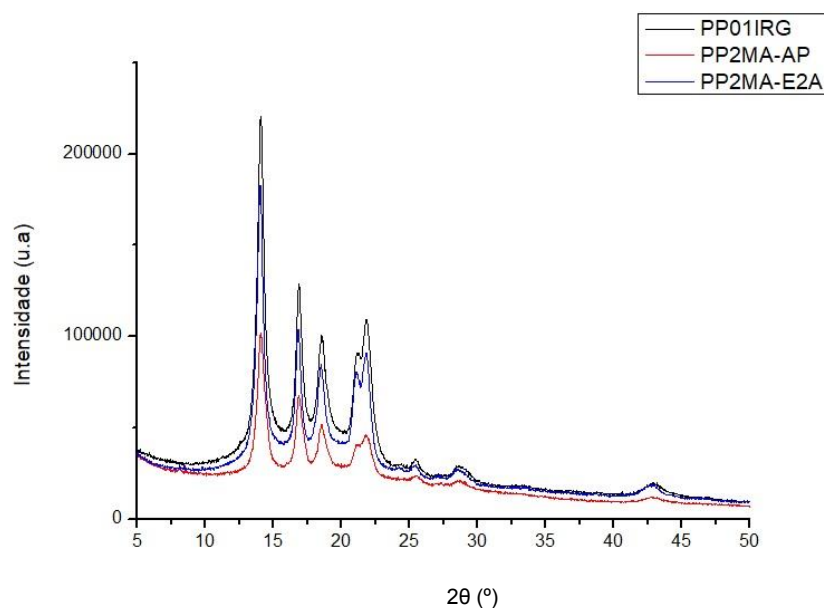
<b>Compósito</b>	<b>E' 25°C (MPa)</b>	<b>E'' 25°C (MPa)</b>	<b>Tg, tan δ (°C)</b>	<b>Tg, E'' (°C)</b>	<b>Tan δ 1 Máximo</b>	<b>Tan δ 2 Máximo</b>
<b>PP01IRG</b>	1399	67	10,9	8,4	0,0610	0,0702
<b>PP2MA-AP</b>	1299	74	9,4	4,9	0,0665	0,0937
<b>PP2TCV-AP</b>	1168	48	8,7	6,6	0,0483	0,0952
<b>PP2MA-E2A</b>	1177	72	7,9	2,6	0,0725	0,0914
<b>PP2TCVE2A</b>	1973	117	8,9	4,3	0,0758	0,0958

Tan δ máx 1: Tg ; Tan δ máx 2: transição α

Fonte: Elaborado pelo autor

#### 5.4.3 Análise de difração de raios X dos compósitos com compatibilizante

O difratograma da Figura 45 mostra a ação do compatibilizante no índice de cristalinidade do polímero, e na Tabela 24, nota-se que houve um acréscimo em IC de aproximadamente 23%. Esse efeito é associado à adição do PP maleatado na matriz, diminuindo sua viscosidade, permitindo que as cadeias do PP se organizem melhor para formar mais cristais.

**Figura 46:** Difratoograma dos compósitos com 2% de fibra e compatibilizante

Fonte: Elaborado pelo autor

**Tabela 24:** Resultados retirados do difratograma gerado das amostras dos compósitos

<b>Amostra</b>	<b><math>2\theta_{110}</math> (°)</b>	<b><math>2\theta_{040}</math> (°)</b>	<b><math>2\theta_{130}</math> (°)</b>	<b><math>2\theta_{111}</math> (°)</b>	<b>IC (%)</b>
<b>PP01IRG</b>	14,0	16,8	18,5	21,8	63,6
<b>PP2MA-AP</b>	14,1	16,9	18,6	21,9	79,4
<b>PP2TCV-AP</b>	14,5	17,2	19,0	22,4	73,0
<b>PP2MA-E2A</b>	14,1	16,9	18,4	21,7	78,3
<b>PP2TCVE2A</b>	14,1	16,9	18,5	21,8	56,5

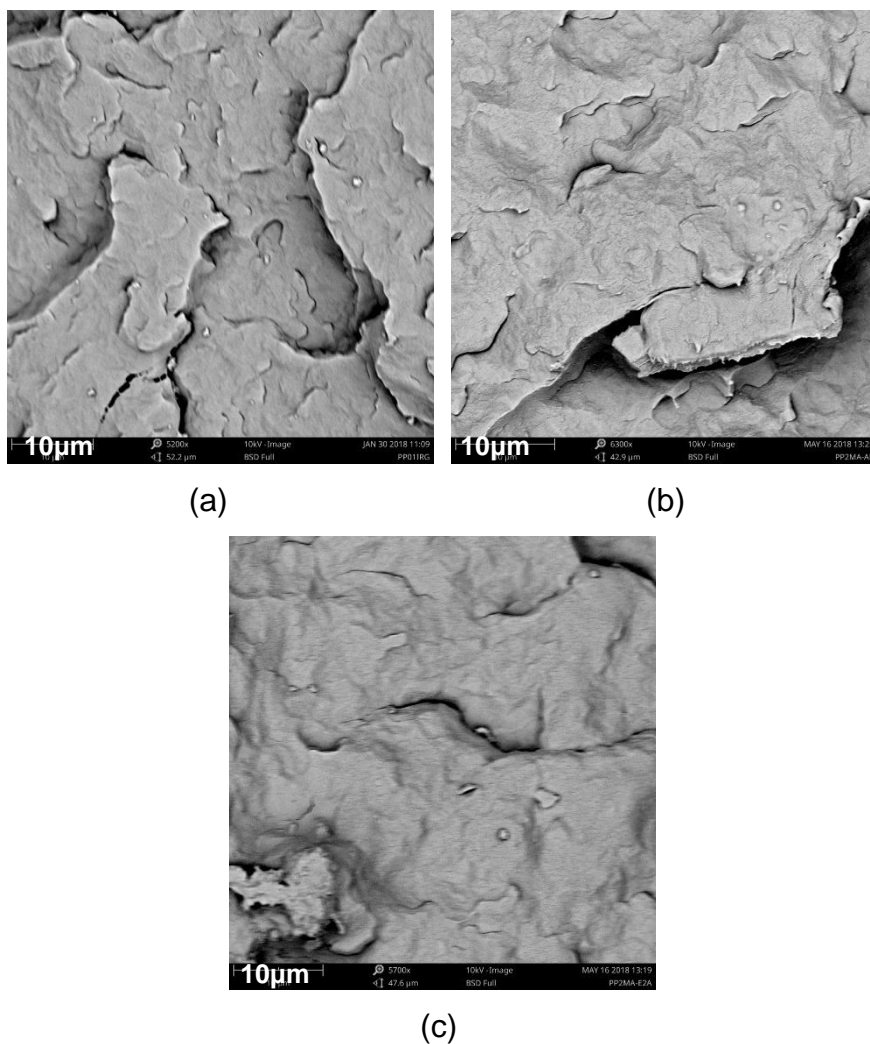
Fonte: Elaborado pelo autor

#### 5.4.4 Microscopia eletrônica de varredura dos compósitos com compatibilizante

São apresentadas na Figura 46, imagens referentes à análise de microscopia dos compósitos compatibilizados, que mostram superfícies mais homogêneas que os compósitos não compatibilizados. Tal efeito também é reportado por Santos *et al.* (2010), ao realizarem um estudo de adição de agentes de acoplamento em compósitos com fibras de coco, indicando portanto melhor interação entre os componentes.

Este comportamento seria resultado do aprimoramento da adesão entre a matriz polimérica e a fase dispersa celulósica pela alteração da molhabilidade das fibras pelo polímero em presença do PP-g-MA (CORREA *et al.*, 2003).

**Figura 47:** Micrografias eletrônicas de varredura das amostras (a) padrão (PP01IRG), (b) PP2MA-AP e (c) PP2MA-E2A



Fonte: Elaborado pelo autor

#### 5.4.5 Análise de calorimetria de varredura diferencial dos compósitos com 1% de compatibilizante

Na Tabela 25 são reportados os resultados obtidos pela análise calorimétrica dos compósitos compatibilizados, onde se observa que o agente de acoplamento não interferiu na temperatura de cristalização e também pouco variou a temperatura de fusão cristalina. Este fato pode ser explicado

considerando a habilidade de nucleação que as fibras não foram capazes de promover à matriz de PP (JOSEPH, 2003).

**Tabela 25:** Temperaturas de cristalização ( $T_c$ ), de fusão ( $T_m$ ) e grau de cristalinidade ( $X_c$ ) da amostra padrão (PP01IRG) e dos compósitos com compatibilizante

Amostras	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$X_c$ (%)	IC (%)
PP01IRG	121	162	56	63
PP2MA-AP	121	164	52	79
PP2TCV-AP	120	162	54	73
PP2MA-E2A	111	165	65	78
PP2TCVE2A	113	165	49	56

Fonte: Elaborado pelo autor

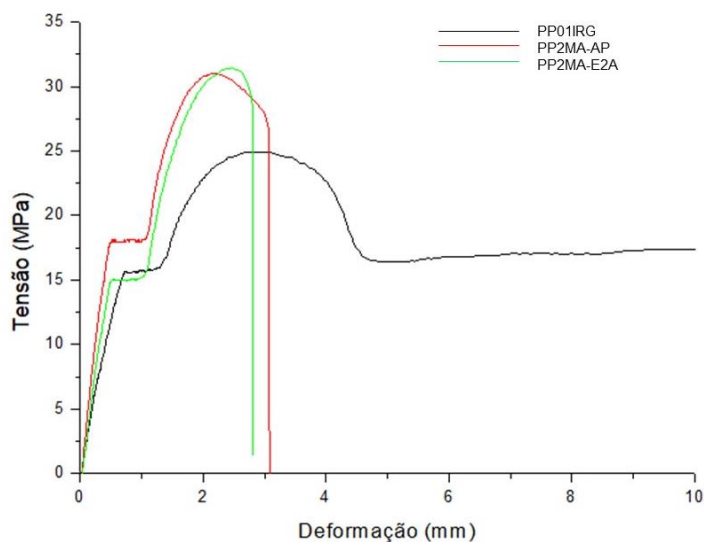
#### 5.4.6 Ensaio de tração dos compósitos com compatibilizante

Na Figura 47 são apresentadas as curvas de tração dos compósitos de polipropileno com 2%TCV e 1% de PP maleatado. Nota-se que os materiais produzidos possuem tensão máxima maior que a amostra de referência. Efeito inverso foi observado por Nachtigall, Cerveira e Rosa (2007) no estudo de compósitos de polipropileno reforçados com fibras curtas de coco e sob ação de agente de acoplamento, onde observaram que as fibras curtas dispersas no polímero produzem descontinuidades na matriz polimérica, dificultando a distribuição e transferência do esforço aplicado, e assim, reduzindo a tensão máxima suportada pelos compósitos (YANG *et al.*; 2006). Dessa forma, tem-se que no compósito de PP/TCV explodida a vapor, o PP maleatado facilitou a distribuição de tensões entre a matriz e fibra.

Confirmando o resultado observado nas propriedades dinâmico-mecânicas, constata-se que compósitos contendo PP maleatado apresentaram menores módulos que os demais compósitos sem compatibilizante, indicando a perda de propriedade dos mesmos pela inserção do agente de acoplamento, um componente com baixo módulo de Young. Entretanto, estes apresentaram deformação maior que muitos dos compósitos, atribuído à uma melhor transferência de tensão da matriz para o reforço na interface resultante de uma

provável ocorrência de ancoramento mecânico ou interações químicas entre os grupos anidrido e as hidroxilas da celulose na interface polímero-fibra da torta de café verde (MULINARI, 2009).

**Figura 48:** Curvas de tensão-deformação dos compósitos de polipropileno com 2% de fibra de TCV e compatibilizante



Fonte: Elaborado pelo autor

**Tabela 26:** Dados do ensaio de tração dos compósitos com compatibilizante

Amostras	$\sigma$ máx. (MPa)	$\sigma$ rupt. (MPa)	$\epsilon$ escoam. (%)	Módulo de Young (MPa)
PP01IRG	24,96±1,9	18,74± 4,9	237,82±0,9	885± 1,3
PP2MA-AP	31,02± 1,6	26,33± 1,5	10,21± 1,3	1491± ,54
PP2TCV-AP	30,87± 1,4	17,55± 3,8	11,12± 1,3	1398± 0,9
PP2MA-E2A	31,49± 1,5	28,52± 2,0	9,33± 1,3	1195± 2,5
PP2TCVE2A	32,73± 1,9	29,31± 2,2	7,44± 1,9	1557± 1,2

Fonte: Elaborado pelo autor



## 6. CONCLUSÕES

Conforme os resultados apresentados, foi possível avaliar o efeito do tratamento por explosão de vapor d'água nas fibras de torta de café verde, onde se nota que o procedimento aumentou a estabilidade à degradação térmica das fibras em todas as metodologias de explosão realizadas no presente estudo. Para as fibras submetidas à explosão em condições mais severas, a  $T_{máx}$  foi cerca de 17°C superior à fibra sem tratamento.

Vale ressaltar que a explosão de vapor realizada nas fibras de torta de café verde foram realizadas em água e ainda assim, as fibras assumiram propriedades térmicas maiores que fibras tratadas com uso demasiado de reagentes.

O tratamento realizado nas fibras provocou alterações na cristalinidade e na morfologia das fibras, removendo parcialmente as impurezas, constituintes amorfos como lignina e hemicelulose, aumentando seu índice de cristalinidade.

Segundo análise de microscopia eletrônica de varredura, tem-se que a pressão de vapor d'água proporcionada às fibras de TCV não foram suficientes para fibrilação total dessas fibras, rompendo parcialmente suas estruturas e extraíndo componentes amorfos, entretanto, elas apresentam maior rugosidade em relação à fibra padrão, o que auxiliou a fibrilação da mesma na extrusora, diminuindo o tamanho da fibra.

Quanto aos compósitos produzidos com a adição de apenas 2 e 5% m/m dessas fibras de TCV, submetidas a explosão de vapor, na matriz de PP, pode-se concluir que estas proporcionaram um aumento na estabilidade térmica dos compósitos obtidos em comparação com o PP sem fibras. Além disso, os compósitos apresentaram boas propriedades mecânicas, uma vez que possuíram certa rigidez, possibilitando seu emprego na indústria automotiva, dado que o material além de rígido possui alguma deformação.

Além disso, observa-se que os resultados obtidos foram superiores que os compósitos produzidos tendo por matriz o polipropileno e fibras nanométricas de celulose, indicando que as fibras obtidas após explosão de vapor d'água e processadas chegaram a ser parcialmente nanofibriladas e sendo responsáveis pela melhoria nas propriedades mecânicas dos compósitos.

A adição do PP maleatado como agente de acoplamento nos compósitos estudados possibilitou um aumento na estabilidade térmica do material, além de uma melhora no módulo de Young e na tensão máxima. Entretanto, a concentração utilizada (somente 1% m/m) não foi suficiente para melhorar acentuadamente a interação entre a fibra e a matriz.

Desse modo, tem-se que a utilização de fibras de TCV, um resíduo da indústria cafeeira e, portanto, com baixo custo, tratadas por diferentes metodologias de explosão de vapor na preparação de compósitos com PP originou compósitos mais rígidos e com maior resistência à tração, comparativamente à matriz pura processada nas mesmas condições. As boas propriedades térmicas e melhores propriedades mecânicas dos compósitos com fibras de TCV evidenciaram potencialidades para aplicação industrial, contribuindo para o reaproveitamento de resíduos e o tornando em um material de alto valor.

## **7. SUGESTÕES**

Empregar novas condições de explosão com maior grau de severidade, de forma a obter fibras mais isoladas.

Caracterizar os compósitos obtidos por outras técnicas, tais como microscopia eletrônica de transmissão e microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG-SEM), dado que pela limitação do equipamento utilizado, não se pode observar as nanofibrilas e avaliar suas dimensões.

Realizar um estudo sobre a concentração ideal de agente de compatibilização a ser adicionada no sistema PP/fibra TCV.

Avaliar as propriedades mecânicas dos compósitos em outros esforços, como flexão e impacto, para orientar a possível aplicação na indústria automobilística.

## REFERÊNCIAS

ABRAHAM, E., DEEPA, B., POTHAN, L.A., JACOB, M., THOMAS, S., CVELBAR, U., ANANDJIWALA, R. Extraction of nanocelulose fibrils from lignocelulosic fibers: A novel approach. **Carbohydrate Polymers** [S.l.], v. 86, p.1468-1475, 2011. Disponível em: <<https://researchspace.csir.co.za/dspace/handle/10204/5372>>. Acesso em: 28 fev. 2017.

ABRAHÃO, S. A.; PEREIRA, R. G. F. A.; LIMA, A. R.; FERREIRA, E. B.; MALTA, M. R. Compostos bioativos em café integral e descafeinado e qualidade sensorial da bebida. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, [S.l.], v.43, n.12, p.1799-1804, 2008. Disponível em : <<http://www.scielo.br/pdf/pab/v43n12/v43n12a22.pdf>>. Acesso em: 27 dez. 2017.

AGARWAL, B.D.; BROUTMAN, L.J. **Analysis and Performance of Fiber Composites**. Nova York: John Wiley & Sons, 2000. Disponível em: <<https://soaneemrana.org/onewebmedia/ANALYSIS%20AND%20PERFORMANCE%20OF%20FIBER%20COMPOSITES%20BY%20BHAGWAN%20D.%20AGARWAL.pdf>>. Acesso em: 12 jan. 2018.

ALVIRA, P.; TOMÁS-PEJÓ, E.; BALLESTEROS, M.; NEGRO, M.J. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review. **Bioresource Technology**, [S.l.], v. 101, n. 13, p. 4851–4861, 2010. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852409015983?via%3Dihub>>. Acesso em: 28 fev. 2017.

ANNERGREN, G.; HAGEN, N. Industrial beating/refinig. In: EK, M.; GELLERSTED T.G.; SSON, R.G. (Ed.): **Pulp and Paper Chemistry and Technology: Paper Chemistry and Technology**. Berlim: de Gruyter, 2009, v.3, cap. 7, p. 121-135. Disponível em: <<https://pt.scribd.com/document/138055916/Paper-Chemistry-and-Technology-3110213435-De-Gruyter>>. Acesso em: 27 fev. 2017.

AQIA. **Extração do óleo de café verde**. Disponível em: <<http://aqia.net/aqia-coffee/>>. Acesso em: 28 dez. 2017.

ARAÚJO, J.R.; PAOLI, M.A. Compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibra de curauá: efeito do teor de fibras e agente de acoplamento. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 31, 2012, São Paulo. **Resumo...** São Paulo: SBQ, 2012. Disponível em: < <http://sec.s bq.org.br/cdrom/31ra/resumos/T1675-1.pdf>>. Acesso em: 12 dez. 2017.

ASADA, C., SASAKI, C., HIRANO, T., NAKAMURA, Y. Chemical characteristics and enzymatic saccharification of lignocellulosic biomass treated using high-temperature saturated steam: comparison of softwood and hardwood. **Bioresource Technology**, [S.l], v. 182, p. 245-250, 2015. Disponível em: <[https://docksci.com/chemical-characteristics-and-enzymatic-saccharification-of-lignocellulosic-bioma\\_5a628025d64ab291b7bcf27f.html](https://docksci.com/chemical-characteristics-and-enzymatic-saccharification-of-lignocellulosic-bioma_5a628025d64ab291b7bcf27f.html)>. Acesso em: 28 fev. 2017.

BARCZA, M. V. **Hidrolise**. Escola de Engenharia de Lorena EEL-USP. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAAYEAL/processos-unitarios-organicos-hidrolise>>. Acesso em: 30 abr. 2018.

BHATNAGAR, A.; SAIN, M. Processing of cellulose nanofiber-reinforced composites. **Journal of Reinforced Plastic and Composites**. [S.l], v. 24, p.1259, 2005. Disponível em: < <http://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1177/0731684405049864>> Acesso em: 02 mar. 2018.

B2BLUE. **Torta de café verde**. Disponível em: <http://www.b2blue.com/detalhes-anuncio/Venda/vendo-sucata-geral-cafe-verde/>. Acesso em: 28 dez. 2017.

BLEDZKI, A.K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose-based fibers. **Progress in Polymer Science**, [S.l], v. 24, p. 221-274, 1999. Disponível em: < [http://www.scirp.org/\(S\(i43dyn45teexjx455qlt3d2q\)\)/reference/ReferencesPaper.s.aspx?ReferenceID=1594777](http://www.scirp.org/(S(i43dyn45teexjx455qlt3d2q))/reference/ReferencesPaper.s.aspx?ReferenceID=1594777)> Acesso em: 02 mar. de 2018.

BONDESON, D., OKSMAN, K. Polylactic acid/cellulose whisker nanocomposites modified by polyvinylalcohol. **Composites Part– Applied Sciences** [S.l], v.38, p.2486–2492, 2007. Disponível em: < [https://www.researchgate.net/publication/223932721\\_Polylactic\\_AcidCellulose\\_Whisker\\_Nanocomposites\\_Modified\\_by\\_Polyvinyl\\_Alcohol](https://www.researchgate.net/publication/223932721_Polylactic_AcidCellulose_Whisker_Nanocomposites_Modified_by_Polyvinyl_Alcohol)> Acesso em: 02 mar. 2018.

BORDES, P.; POLLET, E.; AVÉROUS, L.; Biodegradable polyester/nanoclay systems. **Progress in Polymer Science**. 2009, [S.l.], v.34, p.125. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670008000993>> Acesso em: 02 mar. 2018.

BORYSIK, S.; GARBARCZYK, J. Applying the WAXS method to estimate the supermolecular structure of cellulose fibres after mercerisation. **Fibers & Textiles in Eastern Europe**, [S.l.], v. 11, n. 5, p. 104-106, 2003. Disponível em: < [http://www.fibtex.lodz.pl/44\\_22\\_104.pdf](http://www.fibtex.lodz.pl/44_22_104.pdf)>. Acesso em: 12 mar. 2018.

BRANDUP, J.; IMNERGUT, E.H.; GRULKE, E.A.; **Polymer Handbook**. 4ed. Oxford. CRC Press, 133p. 1998. Disponível em: < <https://issuu.com/polimeros/docs/v27nespecial>> Acesso em: 05 jan. 2018.

BRASKEM. **Folha de dados Polipropileno HP 550 R**. Abril, 2015. Disponível em: <http://view.braskem.com.br/> Acesso em : 14 fev. 2018.

BRINCHI, L.; COTANA, F.; FORTUNATI, E.; KENNY, J.M. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications. **Carbohydrate Polymers**, [S.l.], v.94, n.1, p.154-169, 2013. Disponível em: < <http://www.brimee.eu/documents/28616/28897/Production+of+nanocrystalline+cellulose+from+lignocellulosic+biomass+-+Technology+and+applications.pdf/c92123c9-049a-4d14-b1db-72408fa43385;jsessionid=6cebcaec9ccd24f9984d0ea185c8?version=1.0>> Acesso em: 20 maio 2017.

BUFALINO, L. **Filmes de nanocelulose a partir de resíduos madeiros da Amazônia**. 2014. 107f. Tese (Doutorado)- Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, Universidade Federal de Lavras, Lavras, Minas Gerais, 2014. Disponível em < [http://repositorio.ufla.br/bitstream/1/2405/1/TESE\\_Filmes%20de%20nanocelulose%20a%20partir%20de%20res%C3%ADduos%20madeiros%20da%20Amaz%C3%B4nia.pdf](http://repositorio.ufla.br/bitstream/1/2405/1/TESE_Filmes%20de%20nanocelulose%20a%20partir%20de%20res%C3%ADduos%20madeiros%20da%20Amaz%C3%B4nia.pdf)> Acesso em: 12 jan. 2018.

BULLIONS, T.A.; HOFFMAN, D.; GILLESPIE, R.A.; PRICE-O'BRIEN J.; LOOS, A.C. Contributions of feather fibers and various cellulose fibers to the mechanical properties of polypropylene matrix composites. **Composites Science and Technology**. [S.l.], v.66, p.102–114, 2006. Disponível em: <<https://scholars.opb.msu.edu/en/publications/contributions-of-feather-fibers-and-various-cellulose-fibers-to-t-3>> Acesso em: 16 fev. 2018.

BURFIELD, D.R.; LOI, P.S.T.; “The use of infrared spectroscopy for determination of polypropylene stereoregularity”. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v.36, p. 279- 293, 1988. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.1988.070360203>> Acesso em: 16 fev. 2018.

CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**, ed. 4, John Wiley & Sons, USA, 975f., 1997. Disponível em: <[https://abmpk.files.wordpress.com/2014/02/book\\_maretil-science-callister.pdf](https://abmpk.files.wordpress.com/2014/02/book_maretil-science-callister.pdf)> Acesso em: 02 mar. 2018.

CALLISTER, W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais- Uma Introdução**. 40ª Edição, 38p. 2008. Disponível em: <[https://issuu.com/grupogen/docs/ciencia\\_e\\_engenharia\\_de\\_materiais](https://issuu.com/grupogen/docs/ciencia_e_engenharia_de_materiais)> Acesso em: 02 mar. 2018.

CAMPOS, A.; CORREA, A.C.; CANNELLA, D.; TEIXEIRA, E.M.; MARCONCINI, J.M.; DUFRESNE, A.; MATTOSO, L.H.C.; CASSLAND, P.; SANADI, A.R. Obtaining nanofibers from curaua and sugarcane bagasse fibers using enzymatic hydrolysis followed by sonication. **Cellulose**, [S.l.], v.20, n.3, p.1491-1500, 2013. Disponível em: <<http://www.bdpa.cnptia.embrapa.br/consulta/busca?b=pc&id=980869&biblioteca=vazio&busca=autoria:%22CAMPOS,%20A.%20de%22&qFacets=autoria:%22CAMPOS,%20A.%20de%22&sort=&paginacao=t&paginaAtual=1>> Acesso em: 03 abr. 2018.

CARA, C., RUIZ, E., BALLESTEROS, I., NEGRO, M. J., & CASTRO, E. Enhanced enzymatic hydrolysis of olive tree wood by steam explosion and alkaline peroxide delignification. **Process Biochemistry**, [S.l.], v.41, p. 423–429, 2006. Disponível em: <<http://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=US201301055098>> Acesso em: 02 fev.2017.

CARA, C.; RUIZ, E.; BALLESTEROS, M.; MANZANARES, P.; NEGRO, M. J.; CASTRO, E. Production of fuel ethanol from steam-explosion pretreated olive tree pruning. **Fuel**, [S.l.], v. 87, n. 6, p. 692-700, 2008. Disponível em: < [https://www.researchgate.net/publication/223504744\\_Production\\_of\\_fuel\\_ethanol\\_from\\_steam-explosion\\_pretreated\\_olive\\_tree\\_pruning](https://www.researchgate.net/publication/223504744_Production_of_fuel_ethanol_from_steam-explosion_pretreated_olive_tree_pruning)> Acesso em: 02 fev. 2017.

CASAL, S. I. P. **Compostos nitrogenados do café – Desenvolvimento de metodologias analíticas e sua aplicação na discriminação de espécies e no controlo da intensidade da torra**. Dissertação de doutoramento, Faculdade de Farmácia, Universidade do Porto, Porto, 270f., 2004. Disponível em: < <http://livrozilla.com/doc/1139010/compostos-nitrogenados-do-caf%C3%A9>> Acesso em: 13 nov. 2017.

CASTRO, A.C.C.M. **Avaliação do perfil químico de fenólicos, do potencial antioxidante e fotoprotetor da torta de semente de *Coffea arabica* L. (Rubiaceae)**. Dissertação, Universidade Estadual Paulista Júlio De Mesquita Filho - Faculdade De Ciências Farmacêuticas- Campus de Araraquara, Araraquara, SP, 104f., 2014. Disponível em: <<https://repositorio.unesp.br/handle/11449/134140>> Acesso em: 13 nov. 2017.

CHAKRABORTY, A.; SAIN, M.; KORTSCHOT, M. Cellulose microfibrils: a novel method of preparations using high shear refining and cryocrushing. **Holzforschung**, Berlim, 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: 02 jul. 2017.

CHEN, H.; QIN, L.; YU, B. Furfural production from steam explosion liquor of rice straw by solid acid catalysts (HZSM-5). **Biomass and Bioenergy**, [S.l.], v.73, p. 77-83, 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953414005443?via%3Dihub>> Acesso em: 04 fev. 2017.

CHEN, L.; LI, J.; LU, H.; GUO, X.; ZHANG, H.; HAN, G. Integrated chemical and multi-scale structural analyses for the processes of acid pretreatment and enzymatic hydrolysis of corn stover. **Carbohydrate Polymers**, [S.l.], v. 141, n.5, p. 1-9, 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861715012576?via%3Dihub>> Acesso em: 20 fev. 2017.

CHEN, Y.; STIPANOVIC, A.J.; WINTER, W.T.; WILSON, D.B.; KIM, Y.J. Effect of digestion by pure cellulases on crystallinity and average chain length for bacterial and microcrystalline celluloses. **Cellulose**, [S.l], v. 14, p. 283-293, 2007. Disponível em:

<[https://www.researchgate.net/publication/226022477\\_Effect\\_of\\_digestion\\_by\\_pure\\_cellulases\\_on\\_crystallinity\\_and\\_average\\_chain\\_length\\_for\\_bacterial\\_and\\_microcrystalline\\_celluloses](https://www.researchgate.net/publication/226022477_Effect_of_digestion_by_pure_cellulases_on_crystallinity_and_average_chain_length_for_bacterial_and_microcrystalline_celluloses)> Acesso em: 12 maio 2017.

CHERIAN, B. M., POTHAN, L. A., CHUNG, T. N., MENNIG, G., KOTTAISAMY, M., & THOMAS, S. A novel method for the synthesis of cellulose nanofibril whiskers from banana fibres and characterization. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, [S.l], v.56, p. 5617–5627, 2008. Disponível em:

<<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jf8003674>> Acesso em: 12 jan.2017.

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**, [S.l], v.81, p.720-725, 2010. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014486171000216X?via%3Dihub>> Acesso em: 08 fev. 2017.

CHUNG, C.; LEE, M.; CHOE, E. K.; Characterization of cotton fabric scouring by FT-IR ATR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, [S.l], v. 58, n. 4, p. 417-420, 2004. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014486170400298X?via%3Dihub>> Acesso em: 08 fev. 2017.

CORRALES, R. C. N. R.; MENDES, F.M.T.; PERRONE, C.C.; SANT'ANNA, C.; SOUZA, W.; ABUD, Y.; BON, E.P.P.S.; LEITÃO, V.F. Structural evaluation of sugar cane bagasse steam pretreated in the presence of CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>.

**Biotechnology for Biofuels**, [S.l], v. 5, n, 36, p. 1-8, 2012. Disponível em:

<<https://biotechnologyforbiofuels.biomedcentral.com/articles/10.1186/1754-6834-5-36>> Acesso em: 13 fev. 2017.

CORRÊA, A.C.; TEIXEIRA, E.M.; PESSAN, L.A.; MATTOSO, L.H.C. Cellulose nanofibers from curaua fibers. **Cellulose**, [S.l], v.17, p. 1183–1192, 2010.

Disponível em:

<[https://www.researchgate.net/publication/225592050\\_Cellulose\\_nanofibers\\_from\\_curaua\\_fibers](https://www.researchgate.net/publication/225592050_Cellulose_nanofibers_from_curaua_fibers)> Acesso em: 12 fev. 2017.



CORREA, C. A.; FONSECA, C. N. P.; NEVES, S.; RAZZINO, C. A. & HAGE JR., E. Compósitos Termoplásticos com Madeira. **Polímeros**, [S.l], v.13, p.154, 2003. Disponível em: <<http://revistapolimeros.org.br/files/v13n3/v13n3a03.pdf>> Acesso em: 20 jan. 2018.

CUNHA, M. R. ANEXO estatístico. In: BACHA, Edmar L. & GREENHILL, R. **150 anos de café**. Rio de Janeiro, Marcellino Martins & E. Johnston. 1992. p. 286-388. Disponível em: < <https://ihgb.org.br/pesquisa/biblioteca/item/10343-150-anos-de-caf%C3%A9-textos-de-edmar-bacha,-robert-greenhill.html>> Acesso em: 12 fev. 2018.

DALCIN, G.B. **Ensaio dos Materiais**. Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões. URI, Santo Ângelo, 41f., 2007. Disponível em:<[http://www.urisan.tche.br/~lemm/arquivos/ensaios\\_mecanicos.pdf](http://www.urisan.tche.br/~lemm/arquivos/ensaios_mecanicos.pdf)> Acesso em: 21 abr. 2018.

D'ALMEIDA, M. L. O. (Coord.) Preparação da massa. **Celulose e papel: Tecnologia de fabricação do papel**. 2. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 1988. v. 2, cap. 2, p. 583 – 655. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_nlinks&ref=000105&pid=S0100-4042200200050000600002&lng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_nlinks&ref=000105&pid=S0100-4042200200050000600002&lng=pt)> Acesso em: 12 jan. 2017.

DEEPA, B., ABRAHAM, E., CHERIAN, B.M., BISMARCK, A. BLAKER, J.J., POTHAN, L.A., LEÃO, A.L., SOUZA, S.F., KOTTAISAMY, M. Structure, morphology and thermal characteristics of banana nanofibers obtained by steam explosion. **Bioresource Technology**. [S.l], v. 102, p. 1988-1997, 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852410015439?via%3Dihub>> Acesso em: 14 mar. 2017.

DEMIR, H.; ATIKLER, U.; BALKÖSE, D.; TIHMİNLİOĞLU, F. The effect of fiber surface treatments on the tensile and water sorption properties of polypropylene–luffa fiber composites. **Composites: Part A**. [S.l] v.37, p.447–456, 2006. Disponível em:< <https://core.ac.uk/download/pdf/83046830.pdf>> Acesso em: 20 abr. 2018.

DING,D.; ZHOU, X.; JI, Z.; YOU, T.; XU, F. How Does Hemicelluloses Removal Alter Plant Cell Wall Nanoscale Architecture and Correlate with Enzymatic Digestibility?. **BioEnergy Research**, [S.l] v. 9, n.2, p.601-609, 2016. Disponível em: <<https://www.tib.eu/de/suchen/id/BLSE%3ARN377393257/How-Does-Hemicelluloses-Removal-Alter-Plant-Cell/>> Acesso em: 20 nov. 2017.

DOAN, T.T.L.; BRODOWSKY, H.; MÄDER, E. Jute fiber/polypropylene composites II. Thermal, hydrothermal and dynamic mechanical behavior. **Composites Science and Technology**, v.67, p,2707-2714, Dresden, Alemanha, 2007. Disponível em:<[https://www.ipfdd.de/fileadmin/user\\_upload/ax/OEA/JB2007/Publikationen\\_neu1.pdf](https://www.ipfdd.de/fileadmin/user_upload/ax/OEA/JB2007/Publikationen_neu1.pdf)> Acesso em: 12 fev. 2017.

DONATE, P.M. Síntese Ambientalmente Correta a partir de Biomassa. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, [S,I] v. 6 n.2, p.101-117, 2014. Disponível em: < <http://www.orbital.ufms.br/index.php/Chemistry/article/view/570>> Acesso em 14 jan. 2018.

DRAMAN, S. F. S. DAIK, R.; ABDUL, L.F.; EL-SHIKH, S.M. Characterization and thermal decomposition kinetics of kapok (*Ceiba pentandra* L.) – based cellulose. **BioResources**, [S.I], v. 9, n.1, p. 8-23, 2014. Disponível em:< <https://bioresources.cnr.ncsu.edu/resources/characterization-and-thermal-decomposition-kinetics-of-kapok-ceiba-pentandra-l-based-cellulose/>> Acesso em: 14 jan. 2018.

DUCHESNE, I., HULT, E.L., MOLIN, U., DANIEL, G., IVERSEN, T., LENNHOLM, H. The influence of hemicellulose on fibril aggregation of kraft pulp fibers as revealed by FE-SEM and CP/MAS 13C-NMR. **Cellulose**. [S.I] v.8, p.103–111, 2001. Disponível em:<<https://link.springer.com/article/10.1023/A:1016645809958>> Acesso em: 02 jul. 2017.

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., BERGLUNG L. A., PEIJS T. Review: current international research into cellulose nanofibers and nanocomposites. **Journal of Materials Science**. [S.I], v.45, p.1-10, 2010. Disponível em: <<https://cwru.pure.elsevier.com/en/publications/review-current-international-research-into-cellulose-nanofibres-a-2>> Acesso em: 20 jan. 2018.

EL HAGE, R., LAURENT, C., LYNE, D., NICOLAS, B. Effect of autohydrolysis of *Miscanthus x giganteus* on lignin structure and organosolv delignification. **Bioresource Technology**. [S.I] v.101, n.23, p. 9321-9329, 2010. Disponível em:< <https://europepmc.org/abstract/med/20655207>> Acesso em: 14 jan. 2017.

FAHMY, T.Y.A., MOBARAK, F. Nanocomposites from natural cellulose fibers filled with kaolin in presence of sucrose. **Carbohydrate Polymers**. [S.l.], v. 72, p.751–755, 2008. Disponível em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861708000374?via%3Dihub>> Acesso em: 12 jan. 2018.

FARUK, O.; BLEDZKI, A. K.; FINK, H. P.; SAIN, M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. **Progress in Polymer Science**, [S.l.], v. 37, n. 11, p. 1552-1596, 2012. Disponível em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670012000391?via%3Dihub>> Acesso em: 07 dez. 2017.

FERNÁNDEZ-BOLAÑOS, J., FELIZÓN, B., HEREDIA, A., GUILLÉN, R., & JIMÉNEZ, A. Characterization of the lignin obtained by alkaline delignification and of the cellulose residue from steam-exploded olive stones. **Bioresource Technology**, [S.l.], v. 68, p.121–132, 1999. Disponível em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852498001345>> Acesso em: 20 mar. 2017.

FERNANDES, S. M.; PEREIRA, R. G. A.; PINTO, N. A. V. D.; NERY, F. C. Polifenóis, sólidos solúveis totais, açúcares totais, redutores e não-redutores em grãos de café arábica e conilon. In: **Simpósio de pesquisa dos cafés do Brasil**, Vitória. p. 1574-1579, 2001. Disponível em:<[http://www.sapc.embrapa.br/arquivos/consorcio/spcb\\_anais/simposio2/industria23.pdf](http://www.sapc.embrapa.br/arquivos/consorcio/spcb_anais/simposio2/industria23.pdf)> Acesso em: 12 jan. 2018.

FIGUEIREDO, J. L. **As inimagináveis potencialidades da nanotecnologia**. Mundus, p.12 – 15, 2006. Disponível em:<<http://w3.ualg.pt/~jlongras/Entrevista-Mundus.pdf>> Acesso em: 12 jan. 2018.

FRAGA, A.N.; FRULLONI, E.; OSA, O.; KENNY, J.M.; VÁZQUEZ, A. Relationship between water absorption and dielectric behaviour of natural fibre composite materials. **Polymer Testing**. [S.l.], v.25 p.181–187, 2006. Disponível em:< <https://www.sciencedirect.com/journal/polymer-testing/vol/25/issue/2>> Acesso em: 10 fev. 2018.

FURLAN, L. G.; DUARTE, U. L.; MAULER, R. S. Avaliação das Propriedades de Compósitos de Polipropileno Reforçados com Casca de Aveia. **Quim. Nova**, [S.l.], v.35, n. 8, p.1499-1501, 2012. Disponível em:<[http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol35No8\\_1499\\_01-AR11583.pdf](http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol35No8_1499_01-AR11583.pdf)> Acesso em: 02 jul. 2018.

GÓMES-SIRUANA, A. GOMIS, A.M.; BELTRÁN, M.; MENARGUES, S. TGA/FTIR study of tobacco and glycerol–tobacco mixtures. **Thermochemica Acta**. [S.l.], v. 573, n. 3, p. 146-157. 2013. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603113004711>> Acesso em: 02 jul. 2017.

GREENME. **Café Verde**. Disponível em: <<https://www.greenme.com.br/ usos-beneficios/4460-tudo-sobre-cafe-verde-beneficios>>. Acesso em: 28 dez. 2017.

GUILHERME, A. A.; DANTAS, P.V.F.; SANTOS, E.S.; FERNANDES, F.A.N.; MACEDO, G.R. Evaluation of composition, characterization and enzymatic hydrolysis of pretreated sugar cane bagasse. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, [S.l.], v. 32, n.1, p. 23 - 33, 2015. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/bjce/v32n1/0104-6632-bjce-32-1-0023.pdf>> Acesso em: 13 jun. 2017.

HARADA, J.; WIEBECK, H. **Plásticos de Engenharia**. 2ª Edição 352f., 2005. Disponível em: <<https://www.passeidireto.com/arquivo/5825458/plasticos-de-engenharia-helio-wiebeck-julio-harada>> Acesso em: 23 nov. 2017.

HOREAU, W.; TRINDADE, W.G.; SIEGMUND, B.; CASTELLAN, A.; FROLLINI, E. Sugar cane bagasse and curaua lignins oxidized by chlorine dioxide and reacted with furfuryl alcohol: Characterization and stability. **Polymer Degradation and Stability**, [S.l.], v.86, p.567-576, 2005. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/223401721\\_Sugar\\_cane\\_bagasse\\_and\\_curaua\\_lignins\\_oxidized\\_by\\_chlorine\\_dioxide\\_and\\_reacted\\_with\\_furfuryl\\_alcohol\\_Characterization\\_and\\_stability](https://www.researchgate.net/publication/223401721_Sugar_cane_bagasse_and_curaua_lignins_oxidized_by_chlorine_dioxide_and_reacted_with_furfuryl_alcohol_Characterization_and_stability)> Acesso em: 02 jul. 2017.

HUBBE M. A., ROJAS O. J., LUCIA L. A., SAIN M. Cellulosic Nanocomposites: A Review. **Bioresources**. [S.l.], v.3, p.929-980, 2008. Disponível em: <<https://repository.lib.ncsu.edu/handle/1840.2/1843>> Acesso em: 10 mar. 2018.

ICHAZO, M.N.; ALBANO, C.; GONZÁLEZ, J.; PERERA, R.; CANDAL, M.V. Polypropylene/wood flour composites: treatments and properties. **Composite Structures**, [S.l.], v. 54, p.207-214, 2001. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/223203684\\_Polypropylenewood\\_flour\\_composites\\_Treatments\\_and\\_properties](https://www.researchgate.net/publication/223203684_Polypropylenewood_flour_composites_Treatments_and_properties)> Acesso em: 12 abr. 2018.

IMAMURA, R. **Análise comparativa de fadiga mecânica em compósitos de polipropileno com talco e com nanoargila.**2010, 203f. Dissertação. Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010. Disponível em:<<https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/871?show=full>> Acesso em: 10 mar. 2018.

ISHIZAKI, M. H.; VISCONTE, L.L.Y.; FURTADO, C.R.G.; LEITE, M.C.A.M.; LEBLANC, J.L. Caracterização Mecânica e Morfológica de Compósitos de Polipropileno e Fibras de Coco Verde: Influência do Teor de Fibra e das Condições de Mistura. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, [S.l.], v. 16, n. 3, p. 182-186, 2006. Disponível em:< [http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-14282006000300006&script=sci\\_abstract&lng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-14282006000300006&script=sci_abstract&lng=pt)> Acesso em: 12 abr. 2018.

ISOGAI, A., USUDA, M., KATO, T., URYU, T., & ATALLA, H. R. Solid-state CP/MAS <sup>13</sup>C NMR study of cellulose polymorphs. **Macromolecules**, [S.l.], v. 22, p.3168–3172, 1989. Disponível em:<<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma00197a045>> Acesso em: 09 nov. 2017.

ISOGAI A., SAITO T., FUKUZUMI H. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. **Nanoscale**. [S.l.], v.3, p.71-85, 2011. Disponível em:<<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20957280>> Acesso em: 20 maio 2017.

JACQUET, N.; MANIET, G.; VANDERGHEM, C.; DELVIGNE, F.; RICHEL, A. Application of Steam Explosion as Pretreatment on Lignocellulosic Material: A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S.l.], v. 54, n. 10, p. 2593-2598, 2015. Disponível em:<<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie503151g>> Acesso em 08 maio 2017.

LIM, Y.M.; GWON, H.J.; JEUN, J.P.; NHO, Y.C. Preparation of Cellulose-based Nanofibers Using Electro spinning. Source: **Nanofibers**, Book edited by: Ashok Kumar, ISBN 978-953-7619-86-2, 438f., Croacia, 2010. Disponível em:< [https://www.researchgate.net/publication/221907433\\_Preparation\\_of\\_Cellulose-based\\_Nanofibers\\_Using\\_Electrospinning](https://www.researchgate.net/publication/221907433_Preparation_of_Cellulose-based_Nanofibers_Using_Electrospinning)> Acesso em: 08 maio 2017.

JOSEPH, K.; MATTOSO, L. H. C.; TOLEDO, R. D.; THOMAS, S.; CARVALHO, L. H. DE; POTHEN, L.; KALA, S.; JAMES, B. Natural fiber reinforced thermoplastic composites. In: **Natural polymer and agrofibers composites**, Frollini, E.; Leão, A. L. and Mattoso, L. H. C., eds. USP/UNESP/EMBRAPA, São Carlos, 408f., 2000. Disponível em: <<https://www.bdpa.cnptia.embrapa.br/consulta/busca?b=ad&id=27402&biblioteca=vazio&busca=autoria:%22FROLLINI,%20E.%22&qFacets=autoria:%22FROLLINI,%20E.%22&sort=&paginacao=t&paginaAtual=1>> Acesso em 14 fev. 2018.

JOSEPH, P.V.; JOSEPH, K.; THOMAS, S.; PILLAI, C.K.S.; PRASAD, V.S.; GROENINCKX, G.; SARKISSOVA, M. The thermal and crystallisation studies of short sisal fiber reinforced polypropylene composites. **Composites Part a- Applied Science and Manufacturing**. [S.l.], v.34, n.3, p. 253-266, 2003. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/223905870\\_The\\_thermal\\_and\\_crystallisation\\_studies\\_of\\_short\\_sisal\\_fibre\\_reinforced\\_polypropylene\\_composites](https://www.researchgate.net/publication/223905870_The_thermal_and_crystallisation_studies_of_short_sisal_fibre_reinforced_polypropylene_composites)> Acesso em: 12 jun. 2018.

JU, Y.; HUYNH, L.; KASIM, N.; GUO, T.; WANG, J.; FAZARY, A.E. Analysis of soluble and insoluble fractions of alkali and subcritical water treated sugarcane bagasse. **Carbohydrate Polymers**. [S.l.] v. 83, p. 591-599, 2011. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/223924801\\_Analysis\\_of\\_soluble\\_and\\_insoluble\\_fractions\\_of\\_alkali\\_and\\_subcritical\\_water\\_treated\\_sugarcane\\_bagasse](https://www.researchgate.net/publication/223924801_Analysis_of_soluble_and_insoluble_fractions_of_alkali_and_subcritical_water_treated_sugarcane_bagasse)> Acesso em 18 jun. 2017.

KENTARO, A., SHINIRO, I., HIROYUKI, Y. Obtaining cellulose nano fibers with a uniform width of 15 nm from wood. **Biomacromolecules**. [S.l.], v. 8, p.3276–3278, 2007. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAfnAAK/obtaining-cellulose-nanofibers-with-a-uniform-width-of-15-nm-from-wood>> Acesso em: 21 mar. 2017.

KHALIL, H. P. S. A.; DAVOUDPOUR, Y.; ISLAM, N.; MUSTAPHA, A.; SUDESH, K.; DUNGANI, R.; JAWAID, M. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. **Carbohydrate Polymers**, [S.l.], v.99, p. 649– 665, 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861713008539?via%3Dihub>> Acesso em: 21 mar. 2017.

KLEMM, D.; KRAMER, F.; MORITIZ, S; LINDSTROM, T.; ANKERFORS, M.; GRAY, D.; DORRIS, A. Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, [S.l.], v. 50, n. 24, p. 5438-5466, jun. 2011. Disponível em:<<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201001273>> Acesso em: 08 maio 2017.

KOKTA, B. V.; AHMED, A. **Steam Explosion Pulping**. In: RAYMOND, A. Y.; AKHTAR, M. (Ed.). Environmentally Friendly Technologies for the Pulp and Paper Industry. Nova York: John Wiley & Sons, Cap. 6, p. 191-212, 1998. Disponível em: <<https://pdfs.semanticscholar.org/866c/dcdc1eeda8a0184767049531628111dd6e02.pdf>> Acesso em: 04 jun. 2017.

KOMURAIHAH, A.; KUMAR, N. S.; PRASAD, B. D. Chemical composition of natural fibers and its influence on their mechanical properties. **Mechanics of composite materials**, [S.l.], v.50, n.3, p.509-528, 2014. Disponível em:< <https://dokumen.tips/documents/chemical-composition-of-natural-fibers-and-its-influence-on-their-mechanical.html>> Acesso em: 18 maio 2017.

KOZLOWSKI, R.; WLADYKA-PRZYBYLAK, M. **Recent developments in composites from natural fibers and polymers**, cap.14, p.249-274, Boston, 2003. Disponível em:<[https://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-1-4419-9050-1\\_14](https://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-1-4419-9050-1_14)> Acesso em: 23 maio 2017.

KVIEN, I., TANEM, B.S., OKSMAN, K. Characterization of cellulose whiskers and their nanocomposites by atomic force and electron microscopy. **Biomacromolecules**. [S.l.], v. 6, p.3160–3165, 2005. Disponível em:<<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16283741>> Acesso em: 18 maio 2017.

LEE, H.S.; CHO, D.; & HAN, S. O. Effect of natural fiber surface treatments on the interfacial and mechanical properties of henequen/polypropylene biocomposites. **Macromolecular Research**, [S.l.], v.16 n.5, p.411-417, 2008. Disponível em:< <https://link.springer.com/article/10.1007/BF03218538>> Acesso em: 18 maio 2017.

LEE, H. V.; HAMID, S. B. A.; ZAIN, S. K. Review. Conversion of lignocellulosic biomass to nanocellulose: structure and chemical process. **Scientific World Journal**, Malásia, v, 2014, 20f., 2014. Disponível em:<<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25247208>> Acesso em: 23 maio 2017.

LÍBANO, E. V. D. G.; VISCONTE, L. L. Y., PACHECO, E. B. A. V. Propriedades térmicas de compósitos de polipropileno e bentonita organofílica.

**Polímeros[online]**, [S.l.], v. 22, n.5, p.430-435, 2012. Disponível em:<[http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-14282012000500006&script=sci\\_abstract&lng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-14282012000500006&script=sci_abstract&lng=pt)> Acesso em: 09 fev. 2018.

LOPES, F.F.M.; ARAÚJO, G.T.; LUNA, S.; NASCIMENTO, J.W.B.; SILVA, V.R. Modificação das propriedades das fibras de curauá por acetilação. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, [S.l.], v.15, n.3, p.316-321, 2011. Disponível em:<<https://www.bdpa.cnptia.embrapa.br/consulta/busca?b=ad&id=896121&biblioteca=vazio&busca=autoria:%22ARAÚJO,%20G.%20T.%22&qFacets=autoria:%22ARAÚJO,%20G.%20T.%22&sort=&paginacao=t&paginaAtual=1>> Acesso em:11 maio 2018.

LÓPEZ-LINARES, J. C.; BALLESTEROS, I.; TOURÁN, J.; CARA, C.; CASTRO, E.; BALLESTEROS, M.; ROMERO, I. Optimization of uncatalyzed steam explosion pretreatment of rapeseed straw for biofuel production. **Bioresource technology**, [S.l.], v. 190, p. 97-105, 2015. Disponível em:<<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25935389>> Acesso em: 08 abr. 2017.

LU, J.; WANG, T.; DRZAL, L. T. Preparation and properties of microfibrillated cellulose polyvinyl alcohol composite materials. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [S.l.], v. 39, n. 5, p. 738–746, 2008. Disponível em:< <https://scholars.opb.msu.edu/en/publications/preparation-and-properties-of-microfibrillated-cellulose-polyviny-3>> Acesso em: 15 maio 2017.

LUDUEÑA, L. N.; VECCHIO, A.; STEFANI, P.M.; AVAREZ, V.A. Extraction of Cellulose Nanowhiskers from Natural Fibers and Agricultural Byproducts. **Fibers and Polymers**, [S.l.], v.14, n.7, p. 1118-1127, 2013. Disponível em:<<https://link.springer.com/article/10.1007/s12221-013-1118-z>> Acesso em: 15 maio 2017.

MACHADO, B. A. S. **Desenvolvimento e caracterização de filmes flexíveis de amido de mandioca com nanocelulose de coco**. 2011. 161 f. Dissertação de mestrado em farmácia. Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011. Disponível em:< <https://repositorio.ufba.br/ri/handle/ri/8797?mode=full>> Acesso em: 08 maio 2017.

MANFREDI, L.B.; RODRÍGUEZ, E.S.; WLADYKA-PRZYBYLAK, M.; VÁSQUEZ, A. Thermal degradation and fire resistance of unsaturated polyester, modified acrylic resins and their composites with natural fibers. **Polymer Degradation and Stability**, [S.l.], v.91, n.2, p.255-261, 2006. Disponível em:< [https://www.researchgate.net/publication/222320572\\_Thermal\\_degradation\\_and\\_fire\\_resistance\\_of\\_unsaturated\\_polyester\\_modified\\_acrylic\\_resins\\_and\\_their\\_composites\\_with\\_natural\\_fibres](https://www.researchgate.net/publication/222320572_Thermal_degradation_and_fire_resistance_of_unsaturated_polyester_modified_acrylic_resins_and_their_composites_with_natural_fibres)> Acesso em: 15 maio 2017.



MANO, B.; ARAÚJO, J.R.; DE PAOLI, M.A.; WALDIMAN, W.R.; SPINACÉ, M.A.S. Mechanical properties, morphology and thermal degradation of biocomposite of polypropylene and curaua fibers: coupling agent effect. **Polímeros**, [S.l.], v.23, p. 161-168, 2013. Disponível em:<[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0104-14282013000200004](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282013000200004)> Acesso em: 10 abr. 2018.

MARGOTO, O.H.; PAIVA, J.M.F. Análise de propriedades térmicas de compósitos de matriz de polipropileno contendo tecido de fibras de juta. 22º CBECiMat - **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. Natal, RN, 2016. Disponível em:<<http://www.metallum.com.br/22cbecimat/anais/PDF/404-101.pdf>> Acesso em: 15 fev. 2018.

MARINELLI, A.L.; MONTEIRO, M.R.; AMBROSIO, S.D.; BRANCIFONTI, M.C.; KOBAYSHI, M.; NOBRE, A.D. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: Uma contribuição para a Sustentabilidade Amazônica. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, [S.l.], v.18 n.2, p. 92-99, 2008. Disponível em:<[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0104-14282008000200005](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282008000200005)> Acesso em: 21 jan. 2018.

MASCHIO, L. J.; PEREIRA, P. H. F.; SILVA, M. L. C. da. Preparation and characterization of cellulose/hydrous niobium oxide hybrid. **Carbohydrate Polymers**, [S.l.], v. 89, n. 3. p. 992-996, 2012. Disponível em:<<https://pdfs.semanticscholar.org/3f7f/93c98363dc5b1b2b69d7bd41d2c2303a68f7.pdf>> Acesso em: 21 jan. 2018.

MELO, S.L.S. **Investigação das propriedades mecânicas e adesão interfacial dos compósitos de polipropileno virgem e reciclado reforçados com fibras e microfibras de bambu**. 81f., 2016. Dissertação. Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016. Disponível em:<<http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/18446>> Acesso em: 21 jan. 2018.

MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Review**, [S.l.], v. 40, p. 3941–3994, 2011. Disponível em:<<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21566801>> Acesso em: 20 jan. 2018.

MONTEIRO, M. C.; TRUGO, L. C.; Determinação de compostos bioativos em amostras comerciais de café torrado. **Química Nova**, [S.l], v.28, n.4, p.637-641, 2005. Disponível em:<[http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol28No4\\_637\\_15-AR04165.pdf](http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol28No4_637_15-AR04165.pdf)> Acesso em: 04 fev. 2018.

MONTEIRO, M. C., FARAH, A. Chlorogenic acids in Brazilian Coffea arabica cultivars from various consecutive crops. **Food Chemistry**, Rio de Janeiro, v.134, n.1, p.611-614, 2012. Disponível em:<[https://www.researchgate.net/publication/257164213\\_Chlorogenic\\_acids\\_in\\_Brazilian\\_Coffea\\_arabica\\_cultivars\\_from\\_various\\_consecutive\\_crops](https://www.researchgate.net/publication/257164213_Chlorogenic_acids_in_Brazilian_Coffea_arabica_cultivars_from_various_consecutive_crops)> Acesso em: 04 fev. 2018.

MORAIS, S. A. L.; AQUINO, F. J. T.; NASCIMENTO, E. A.; OLIVEIRA, G. S.; CHANG, R.; SANTOS, N. C.; ROSA, G.M. Análise de compostos bioativos, grupos ácidos e da atividades antioxidante do café arábica (*Coffea arabica*) do cerrado e de seus grãos defeituosos (PVA) submetidos a diferentes torras. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, [S.l], v.28, p.198-207, 2008. Disponível em:< <http://www.scielo.br/pdf/cta/v28s0/31.pdf>> Acesso em: 04 fev. 2018.

MORANDIM-GIANNETTI, A.A, AGNELLI, J., LANÇAS, B.Z, MAGNABOSCO, R., CASARIN, S.A, & BETTINI, S.H.P. Lignin as additive in polypropylene/coir composites: Thermal, mechanical and morphological properties. **Carbohydrate Polymers**, [S.l], v.87, n.4, p.2563-2568, 2012. Disponível em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861711010344?via%3Dihub>> Acesso em: 10 fev. 2018.

MTIBE, A.; LINGANISO, L. Z.; MATHEW, A. P.; OKSMAN, K.; JOHN, M. J.; ANANDJIWALA, R. D. A comparative study on properties of micro and nanopapers produced from cellulose and cellulose nanofibers. **Carbohydrate Polymers**,[S.l], n. 118, p. 1-8, 2015. Disponível em:<<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25542099>> Acesso em: 14 jan. 2018.

MULINARI, D. R. **Comportamento térmico, mecânico e morfológico dos compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibras de celulose do bagaço de cana de açúcar**. 112f. Tese (Doutorado). Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, SP, 2009. Disponível em:<<https://repositorio.unesp.br/handle/11449/106312>> Acesso em: 04 fev. 2018.

MWAIKAMBO, Y.; ANSELL, M. P. The effect of chemical treatment on the properties of hemp, sisal, jute and kapok fibres for composite reinforcement. **Applied Macromolecular Chemistry and Physics**, [S.l.], v.272, p.108–116, 1999. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/319535211\\_The\\_effect\\_of\\_chemical\\_treatment\\_on\\_the\\_properties\\_of\\_hemp\\_sisal\\_jute\\_and\\_kapok\\_for\\_composite\\_reinforcement](https://www.researchgate.net/publication/319535211_The_effect_of_chemical_treatment_on_the_properties_of_hemp_sisal_jute_and_kapok_for_composite_reinforcement)> Acesso em: 12 jan. 2018.

NAKASONE, K.; IKEMATSU, S.; KOBAYASHI, T. Biocompatibility evaluation of cellulose hydrogel film regenerated from sugarcane bagasse waste and its in vivo behavior in mice. **Industrial Engineering Chemistry Research**, [S.l.], v. 5, n. 1, p. 30-37, 2016. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.iecr.5b03926>> Acesso em: 20 nov. 2017.

NACHTIGALL, S. M. B.; CERVEIRA, G. S. & ROSA, S. M. L. New polymeric-coupling agente for polypropylene/ wood-flour composites. **Polymer Testing**, [S.l.], v.26, p.619, 2007. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941807000530>> Acesso em: 12 dez. 2017.

NAZIR, M. S.; WAJOEDI, B.A.; YUSSOF, A.W.; ABDULLAH, M.A. Eco-friendly extraction and characterization of cellulose from oil palm empty fruit bunches. **BioResources**, [S.l.], v. 8, n.2, p. 2161-2172, 2013. Disponível em: <[http://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes\\_08\\_2\\_2161\\_Nazir\\_Eco-friendly\\_Extraction\\_Cellulose](http://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_08_2_2161_Nazir_Eco-friendly_Extraction_Cellulose)> Acesso em: 20 maio 2017.

NEIS, M.; MACHADO, L.S.B. Estudo das propriedades mecânicas e térmicas de compósitos de polipropileno com casca de banana. **Revista de Iniciação Científica da Ulbra**, N° 13, 2015. Disponível em: <<http://www.periodicos.ulbra.br/index.php/ic/article/view/1421>> Acesso em: 14 fev. 2018.

NETO F. L., PARDINI L. C., **Compósitos estruturais Ciência e tecnologia**, Edgard Blücher: São Paulo, 336f., 2006. Disponível em: <<https://www.blucher.com.br/livro/detalhes/compositos-estruturais-220/geociencias-304>> Acesso em: 12 jul. 2017.

NETO, F.P.M. **Características da lignina e da polpa celulósica de resíduos fibrosos do dendê pré-tratadas por explosão de vapor**. 81f. 2016. Dissertação. Programa de Pós Graduação em Química. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016. Disponível em: <<http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/21459>> Acesso em: 12 jan. 2018.

OLIVEIRA, M.P. **Propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos poliméricos reforçados por fibras de bucha**. 96f. 2013. Dissertação (mestrado). Programa de Pós Graduação em Ciência de Materiais. Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2013. Disponível em: <[http://www.ime.eb.mil.br/arquivos/teses/se4/cm/Michel\\_Picanco\\_Oliveira.pdf](http://www.ime.eb.mil.br/arquivos/teses/se4/cm/Michel_Picanco_Oliveira.pdf)> Acesso em: 14 jan. 2018.

OKSMAN, K.; MATHEW, A.P.; BONDENSON, D.; KVIEN, I. Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. **Composites Science and Technology**. [S.l.], v.66, p. 2776–2784, 2006. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/222158047\\_Manufacturing\\_Process\\_of\\_Cellulose\\_WhiskersPolylactic\\_Acid\\_Nanocomposites](https://www.researchgate.net/publication/222158047_Manufacturing_Process_of_Cellulose_WhiskersPolylactic_Acid_Nanocomposites)> Acesso em: 18 fev. 2018.

OTA, W. N. **Análise de compósitos de polipropileno e fibras de vidro utilizados pela indústria automotiva nacional**. 90f. 2004. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2004 Disponível em: <<http://www.pipe.ufpr.br/portal/defesas/dissertacao/058.pdf>> Acesso em: 18 fev. 2018.

OUYANG, X.; WANG, W.; YUAN, Q.; LI, S.; ZHANG, Q.; ZHAO, P. Improvement of lignin yield and purity from corncob in the presence of steam explosion and liquid hot pressured alcohol. **Royal Society of Chemistry Advances**, [S.l.], v. 76, n.5, p. 61650-61656, 2015. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ra/c5ra12452b#!divAbstract>> Acesso em: 10 jul. 2017.

PÄÄKO, M.; ANKERFORS, H.; KOSOSEN, H.; NYKANEN, U.; AHOLA, S.; OSTERBERG, H.; RUOKOLAINEN, J.; LAINE, J.; LARSSON, P.T.; IKKALA, O.; LINDSTROM, T. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high- pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and Strong gels. **Biomacromolecules**, Washington, v.8, n.6, p.1934-1941, 2007. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17474776>> Acesso em: 12 jul. 2017.

PANAITESCU, D.M.; VULUGA, Z.; GHIUREA, M.; IORGA, M.; NICOLAE, C.; GABOR, R. Influence of compatibilizing system on morphology, thermal and mechanical properties of high flow polypropylene reinforced with short hemp fibers. **Composites. Part B, Engineering**, [S.l.], v. 69, p.286-295, 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836814004545>> Acesso em: 10 jan. 2018.

PANZERA, T.H. STRECKER, K.; MIRANDA, J.S.; PAIVA, F.C; BORGES, P.H.R. Compósito cimentício reforçado com fibras de carbono para recuperação de monumentos históricos. **Cerâmica**. [S.l], v.56, p.405-410, 2010. Disponível em:< <http://www.scielo.br/pdf/ce/v56n340/v56n340a15.pdf>> Acesso em: 08 jan. 2018.

PARK, S.; BAKER, J.O.; HIMMEL, M.E.; PARILLA, P.A.; JOHSON, D.K.; Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. **Biotechnology for Biofuels**, [S.l], v.3, n.10, 2010. Disponível: <<https://biotechnologyforbiofuels.biomedcentral.com/articles/10.1186/1754-6834-3-10>> Acesso em: 12 jan. 2018.

PĂRĂRITĂ, E.; DARIE, R.N.; POPESCU, C.M.; UDDIN, M.A.; VASILE, C. Structure-morphology- mechanical properties relationship of some polypropylene/lignocellulosic composites. **Materials and Design**, [S.l], v.56, p.763-772, 2014. Disponível em: <<https://www.tib.eu/en/search/id/BLSE%3ARN346739226/Structure-morphology-mechanical-properties-relationship/>> Acesso em: 20 jan. 2018.

PARRAS, P.; MARTÍNEZ-TOMÉ, M.; JIMÉNEZ, A.M.; MURCIA, M.A. Antioxidant capacity of coffees of several origins brewed following three different procedures. **Food Chemistry**, [S.l], v.102, p.582-592, 2007. Disponível em:< [https://www.researchgate.net/publication/222424924\\_Parras\\_P\\_Martnez-Tome\\_M\\_Jimenez\\_AM\\_Murcia\\_MA\\_Antioxidant\\_capacity\\_of\\_coffees\\_of\\_several\\_origins\\_brewed\\_following\\_three\\_different\\_procedures\\_Food\\_Chem\\_102\\_582-592](https://www.researchgate.net/publication/222424924_Parras_P_Martnez-Tome_M_Jimenez_AM_Murcia_MA_Antioxidant_capacity_of_coffees_of_several_origins_brewed_following_three_different_procedures_Food_Chem_102_582-592)> Acesso em: 20 mar. 2017.

PAULA, P.G. **Formulação e caracterização de compósitos com fibras vegetais e matriz termoplástica**. 102f. 2011. Dissertação. Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2011. Disponível em: <<http://uenf.br/posgraduacao/engenharia-de-materiais/wp-content/uploads/sites/2/2013/07/DISSERTA%C3%87%C3%83O-IMPRIMIR.pdf>> Acesso em: 24 nov. 2017.

PEREIRA, P.H.F.; ROSA, M. de F.; CIOFFI, M. O. H.; BENINI, K.C.C de. C.; MILANESE, A.C.; VOORWALD, H. J. C.; MULINARI, D.R. Vegetal fibers in polymeric composites: a review. **Polímeros**, [S.l], v. 25, n.1, p. 9-22, 2015. Disponível em:< [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0104-14282015000100002](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282015000100002)> Acesso em: 07 fev. 2018.

PERRONE, O. M.; COLOMBARI, F.M.; ROSSI, J.S.; MORETTI, M.M.; BORDIGON, S.E.; NUNES, Cd.C.; GOMES, E.; BOSCOLO, M.; DA SILVA, R. Ozonolysis combined with ultrasound as a pretreatment of sugarcane bagasse: Effect on the enzymatic saccharification and the physical and chemical characteristics of the substrate. **Bioresource Technology**, [S.l],v. 218, p. 69-76, 2016. Disponível em:< <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/27347800>> Acesso em: 10 maio 2017.

PIETAK, A.; KORTE, S.; TAN, E.; DOWNARD, A.; STAIGER, M. P. Atomic force microscopy characterization of the surface wettability of natural fibers. **Applied Surface Science**, [S.l] ,v.253, p.3627-3635, 2007. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/223031712\\_Atomic\\_force\\_microscopy\\_characterization\\_of\\_the\\_surface\\_wettability\\_of\\_natural\\_fibres](https://www.researchgate.net/publication/223031712_Atomic_force_microscopy_characterization_of_the_surface_wettability_of_natural_fibres)> Acesso em:10 maio 2017.

PIGATTO, C. **Polipropileno e blendas PP/EPDM reforçadas com fibras curtas de sisal**.99f. 2009. Dissertação. Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/18590/000730304.pdf?sequence=1>> Acesso em: 12 mar. 2018.

PIRES, J.S.C. **Fibras naturais: Características químicas e potenciais aplicações**. 66f. 2009. Trabalho de conclusão de curso. Programa de Graduação em Ciências Biológicas. Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências de Botucatu, 2009. Disponível em: < <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/120614>> Acesso em: 16 maio 2017.

PREMALAL H.G.B.; ISMAIL, H.; BAHARIN, A. Comparison of the mechanical properties of rice husk powder filled polypropylene composites with talc filled polypropylene composites. **Polymer Testing** [S.l], v.21, n.7, p.833-839, 2002. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/223461435\\_Comparison\\_of\\_mechanical\\_properties\\_of\\_rice\\_husk\\_filled\\_polypropylene\\_composites\\_with\\_talc\\_filled\\_polypropylene\\_composites](https://www.researchgate.net/publication/223461435_Comparison_of_mechanical_properties_of_rice_husk_filled_polypropylene_composites_with_talc_filled_polypropylene_composites)> Acesso em: 22 mar. 2018.

QUA E. H., HORNSBY P. R., SHARMA H. S. S., LYONS G. Preparation and characterization of cellulose nanofibres. **Journal of Materials Science**. [S.l], v.46, p.6029-6045, 2011. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10853-011-5565-x>> Acesso em:17 maio 2018.

RAMAKRISHNA, S., FUJIHARA, K., TEO, W. E., LIM, T. C. AND MA, Z. An introduction to electrospinning and nanofibers. **World Scientific**, Singapore 396f.,2005. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/260796374\\_An\\_Introduction\\_To\\_Electrospinning\\_And\\_Nanofibers](https://www.researchgate.net/publication/260796374_An_Introduction_To_Electrospinning_And_Nanofibers)> Acesso em: 11 maio 2017.

RAY, D., SARKAR, B.K., BASAK, R.K., RANA, A.K. Study of the thermal behavior of alkali-treated jute fibers. **Journal Applied Polymer Science** [S.], v.85, p.2594–2599, 2002. Disponível em:<<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.10934>> Acesso em: 13 abr. 2017.

RESNAUER, L.C. **Materiais compósitos**. EMI- Engenharia Mecânica. 1º Semestre, 2011. Disponível em:< <https://slideplayer.com.br/slide/1745829/>> Acesso em: 19 jan. 2018.

ROMÃO, C. M. N. **Estudo do comportamento mecânico de materiais compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras naturais**. 147f., 2003. Dissertação. Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2003. Disponível em: <<https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/12494/2/Texto%20integral.pdf>> Acesso em: 12 fev. 2018.

ROOHANI, M., HABIBI, Y., BELGACEM, N.M., EBRAHIM, G., KARIMI, A.N., DUFRESNE, A. Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers nanocomposites. **European Polymer Journal**. [S.], v. 44, p.2489–2498, 2008. Disponível em:< <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305708002589>> Acesso em:11 jun. 2018.

SANADI, A. R.; CAULFIELD, D. F.; STARK, N. M.; CLEMONS, C.C. Thermal and mechanical analysis of lignocellulosic-polypropylene composites. Pages 67–78 in Proc. **Fifth International Conference on WoodfiberPlastic Composites**. Forest Products Society, Madison, WI., 1999. Disponível em:< <https://www.fpl.fs.fed.us/documnts/pdf1999/sanad99a.pdf>> Acesso em: 19 jun. 2018.

SANADI, A.R.; CAULFIELD, D.F.; ROWELL, R.M. Transcrystalline interphases in natural fiber-PP composites effect of coupling agent. **Compos Interface**, [S.], v.7, n.1, p.31-43, 2000. Disponível em: <<https://www.fpl.fs.fed.us/documnts/pdf2000/sanad00a.pdf>> Acesso em: 19 jun. 2018.

SANTIAGO, B.H.; PANNIRSELVAM, P.V. Tratamento superficial da fibra do coco: estudo de caso baseado numa alternativa econômica para fabricação de materiais compostos. **Revista Analytica**. [S.l.] v.26, p.42-45, 2007. Disponível em:

<[https://www.researchgate.net/publication/285856567\\_Tratamento\\_superficial\\_da\\_fibra\\_de\\_coco\\_Estudo\\_de\\_caso\\_baseado\\_numa\\_alternativa\\_economica\\_para\\_fabricacao\\_de\\_materiais\\_compostos](https://www.researchgate.net/publication/285856567_Tratamento_superficial_da_fibra_de_coco_Estudo_de_caso_baseado_numa_alternativa_economica_para_fabricacao_de_materiais_compostos)> Acesso em: 11 fev. 2018.

SANTOS, E.F. **Efeito de agentes de acoplamento em compósitos de polipropileno com fibras de coco**. 95f., 2007. Dissertação. Programa de Pós Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007. Disponível em:<<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/13347/000637310.pdf?sequence=1>> Acesso em: 13 fev. 2018.

SANTOS, E.F.; MORESCO, M.; ROSA, S.M.L.; NATCHTIGALL, S.M.B. Extrusão de Compósitos de PP com Fibras Curtas de Coco: Efeito da Temperatura e Agentes de Acoplamento. **Polímeros**, [S.l.], v. 20, n.3, p. 215-220, 2010. Disponível em: <[http://www.scielo.br/pdf/po/2010nahead/aop\\_0539.pdf](http://www.scielo.br/pdf/po/2010nahead/aop_0539.pdf)> Acesso em: 08 mar. 2018.

SANTOS, F. A.; QUEIROZ, J.H.; COLLODETE, J.L.; FERNANDES, S.A.; GUIMARÃES, V.M.; REZENDE, S.T. Potencial da Palha de Cana-de-Açúcar para Produção de Etanol. **Química Nova**. [S.l.] v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012. Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/qn/v35n5/a25v35n5.pdf>> Acesso em: 11 maio 2017.

SANTOS, F.A. **Obtenção e caracterização de nanocompósitos a base de matrizes poliméricas biodegradáveis e de nanocargas celulósicas**. 154f., 2013. Tese. Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013. Disponível em: <[https://sucupira.capes.gov.br/sucupira/public/consultas/coleta/trabalhoConclusao/viewTrabalhoConclusao.jsf?popup=true&id\\_trabalho=132391](https://sucupira.capes.gov.br/sucupira/public/consultas/coleta/trabalhoConclusao/viewTrabalhoConclusao.jsf?popup=true&id_trabalho=132391)> Acesso em: 20 jun. 2018.

SATYANARAYANA, K. G.; GREGORIO, G.C.; ARIZAGA, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—An overview, **Progress in Polymer Science**. [S.l.], v. 34, p.982–1021.2009. Disponível em: <<https://www.deepdyve.com/lp/elsevier/biodegradable-composites-based-on-lignocellulosic-fibers-an-overview-yeHOQMyRvw>> Acesso em: 22 mar. 2018.



SEYDIBEYOĞLU, M.O., OKSMAN, K. Novel nanocomposites based on polyurethane and micro fibrillated cellulose. **Journal of Composites Science and Technol.** [S.l.], v. 68, p.908–914, 2008. Disponível em: <<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00498994/document>> Acesso em: 04 jun. 2018.

SHENG, Z.; GAO, J.; JIN, Z.; DAI, H.; ZHENG, L.; WANG, B. Effect of steam explosion on degumming efficiency and physicochemical characteristics of banana fiber. **Journal of Applied Polymer Science.** [S.l.], v.131, n.16, p.1-9 2014. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.40598>> Acesso em: 26 maio 2017.

SILVA, R.; HARAGUICHI, S. K.; MUNIZ, E. C. e RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, [S.l.], v.32, n.3, p.661-671, 2009. Disponível em: <[http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol32No3\\_661\\_09-QN09050.pdf](http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol32No3_661_09-QN09050.pdf)> Acesso em: 28 maio 2018.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulose whiskers versus microfibrils: influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites. **Biomacromolecules**, Washington, v.10, n.2, p. 425-432, 2009. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19113881>> Acesso em: 22 nov. 2017.

SOUZA, C. S. D. **Derivatização química e caracterização de uma lignina do bagaço de cana-de-açúcar.** 92f., 2006. Dissertação de mestrado. Programa de Pós Graduação em Química. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006. Disponível em: <[http://www.if.ufrj.br/biolig/art\\_citados/Derivatiza%C3%A7%C3%A3o%20qu%C3%ADmica%20e%20caracteriza%C3%A7%C3%A3o%20de%20uma%20lignina%20do%20baga%C3%A7o%20da%20cana%20de%20a%C3%A7%C3%BAcar.pdf](http://www.if.ufrj.br/biolig/art_citados/Derivatiza%C3%A7%C3%A3o%20qu%C3%ADmica%20e%20caracteriza%C3%A7%C3%A3o%20de%20uma%20lignina%20do%20baga%C3%A7o%20da%20cana%20de%20a%C3%A7%C3%BAcar.pdf)> Acesso em: 07 dez. 2017.

STENTAD, P.; ANDRESEN, M.; TANEM, B.; STENIUS, P.; Chemical Surface modifications of microfibrillated cellulose. **Cellulose.** [S.l.], v.15, n1, p.35-45, 2008. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/227155014\\_Chemical\\_surface\\_modifications\\_of\\_microfibrillated\\_cellulose](https://www.researchgate.net/publication/227155014_Chemical_surface_modifications_of_microfibrillated_cellulose)> Acesso em: 23 maio 2017.

SUN, R.C.; LU, Q.; SUN, X.F. Physico- chemical and termal characterization of lignins from *Caligonum monogoliacum* and *Tamarix* spp. **Polymer degradation and stability**, [S.l.], v.72, n.2, p.229-238, 2001. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391001000234>> Acesso em:09 maio 2017.

SUNG, Y. J; SEO, Y. B. Thermogravimetric study on stem biomass of *Nicotiana tabacum*. **Thermochemica Acta**. [S.l.], v. 486, n.1, p.1-4. 2009. Disponível em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603108004322>> Acesso em: 09 maio 2017.

VARMAN, A.H.; SUTHERLAND, J.P. **Bebidas**: tecnología, química y microbiología. Espanha: Acribia. p. 197 – 263, 1997. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/31720358\\_Bebidas\\_tecnologia\\_quimica\\_y\\_microbiologia\\_AH\\_Varman\\_JP\\_Sutherland\\_tr\\_por\\_Jose\\_Manuel\\_Ena\\_Dalmau](https://www.researchgate.net/publication/31720358_Bebidas_tecnologia_quimica_y_microbiologia_AH_Varman_JP_Sutherland_tr_por_Jose_Manuel_Ena_Dalmau)> Acesso em: 12 abr. 2018.

VEGRO, C.L.R.; CARVALHO, F.C. Disponibilidade e utilização de resíduos gerados no processamento Agroindustrial do café. **XXXI Congresso da Sociedade Brasileira de Economia e Sociologia Rural (SOBER)**, Bahia, 1993. Disponível em:<<http://www.iea.sp.gov.br/ftpiea/ie/1994/tec1-0194.pdf>> Acesso em: 12 maio 2017.

VERARDI, A.; BARI, I.; RICCA, E.; CALABRÒ, V. **Hydrolysis of lignocellulosic biomass**: current status of processes and technologies and future perspectives. In: LIMA, M. A. P.; NATALENSE, A. P. P. (Ed.). *Bioethanol*. Rijeka: InTech, Cap. 5, p. 95-122. 2012. Disponível em: <<https://www.intechopen.com/books/bioethanol/hydrolysis-of-lignocellulosic-biomass-current-status-of-processes-and-technologies-and-future-perspe>> Acesso em: 05 maio 2017.

TABOADA, O.M.; CARVALHO, R.A.; SOBRAL, P.J.A. Análise dinâmico-mecânica: aplicações em filmes comestíveis. **Química Nova**, [S.l.], v.31, n.2, p.384-393, 2008. Disponível em: < [http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422008000200035&script=sci\\_abstract&tlng=ES](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422008000200035&script=sci_abstract&tlng=ES)> Acesso em:11 fev. 2018.

TAIPINA, M.O. **Nanocristais de celulose: obtenção, caracterização e modificação de superfície**. 116f., 2012. Dissertação (mestrado). Programa de Pós Graduação em Química. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, São Paulo, 2012. Disponível em: <<http://www.biq.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/000863645.pdf>> Acesso em: 16 fev. 2018.

TEIXEIRA, E. M.; OLIVEIRA, C. R.; MATTOSO, L. H. C.; CORREA, A. C.; PALADIN, P. D. Nanofibras de algodão obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida. **Polímeros**. [S.l], v.20, n.4, p.264-268, 2010. Disponível em: <[http://www.scielo.br/pdf/po/2010nahead/AOP\\_0526.pdf](http://www.scielo.br/pdf/po/2010nahead/AOP_0526.pdf)> Acesso em: 03 jun. 2018.

THOMAS, S.; PAUL, S.A.; POTHAN, L.A.; DEEPA, B. Natural Fibers: Structure, Properties and Applications. **Cellulose Fibers: Bio- and Nano- Polymer Composites**, DOI 10.1007/978-3-642-17370-7\_1, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011. Disponível em: <[https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-17370-7\\_1](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-17370-7_1)> Acesso em: 25 maio 2017.

TIENNE, L.G.P; BRITO, E.B.; CORDEIRO, S.B.; MARQUES, M.F.V. **Tratamento de celulose microfibrilada por explosão de vapor d'água, para obtenção de nanofibras**. 3ª Semana METALMAT, UFRJ, Rio de Janeiro 2017. Disponível em: < <https://www.semanametalmat.org/anais> > Acesso em: 12 dez. 2017.

TONOLI, G. H. D.; TEIXEIRA, E. M.; CORREA, A. C.; MARCONCINI, J. M.; CAIXETA, L. A.; PEREIRA-DA-SILVA, M. A.; MATTOSO, L.H.C. Cellulose micro/nanofibers from Eucalyptus Kraft pulp: preparation and properties. **Carbohydrate Polymers**,[S.l], v. 89, p.80-88, 2012. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861712001890>> Acesso em: 17 maio 2017.

TURATTI, J.M.; **Extração e caracterização do óleo de café**. II Simpósio de Pesquisa do Café no Brasil. [S.l], 2001. Disponível em:<<http://www.sbicafe.ufv.br/handle/123456789/1291>> Acesso em:19 dez. 2017.

VASCO, M.C.; SOUZA, F.H.; NETO, S.C.; AZEVEDO, E.C. **Avaliação das propriedades mecânicas de compósito de sisal-poliuretano derivado de óleo de mamona com variação de proporção NCO/OH através de ensaios de flexão**. 21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2014. Disponível em: <<http://docplayer.com.br/65277458-21o-cbecimat-congresso-brasileiro-de-engenharia-e-ciencia-dos-materiais-09-a-13-de-novembro-de-2014-cuiaba-mt-brasil.html>> Acesso em: 13 abr. 2018.

WAMBUA, P.; IVENS, J.; VERPOEST, I. Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics? **Composites Science and Technology**, [S.l], v. 63, p. 1259- 1264, 2003. Disponível em: <<https://pt.scribd.com/document/343222757/Natural-fibres-can-they-replace-glass-in-fibre-reinforced-plastics-pdf>> Acesso em: 14 fev. 2018.

WANG, B.; LI, Q.; KANG, J. F.; PANG, J. F.; WANG, W.; ZHAI, J. P. Preparation and characterization of polypyrrole coating on fly ash cenospheres: role of the organosilane treatment. **Journal of physics D-Applied Physics**, Londres, v. 44, p. 1-9, 2011. Disponível em: <<http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/44/41/415301/meta>> Acesso em: 11 maio 2018.

WANG W., SAIN M., COOPER P. A. Hydrothermal weathering of rice hull/HDPE composites under extreme climatic conditions. **Polymer Degradation and Stability**. [S.l.], v. 90, p. 540-545, 2005. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391005001837>> Acesso em: 11 maio 2018.

WIEBECK, H; HARADA, J. **Plásticos de Engenharia: Tecnologia e Aplicações**. São Paulo: Artliber, 2012. Disponível em: <<https://www.passeidireto.com/arquivo/5825458/plasticos-de-engenharia-helio-wiebeck-julio-harada>> Acesso em: 12 maio 2018.

WOOD, I. P.; ELLISTON, A.; COLLINS, S. R.; WILSON, D.; BANCROFT, I.; WALDRON, K. W. Steam explosion of oilseed rape straw: establishing key determinants of saccharification efficiency. **Bioresource technology**, [S.l.], v. 162, p. 175-183, 2014. Disponível em: <<http://europepmc.org/abstract/med/24747672>> Acesso em: 14 abril 2017.

XIAO, X.; BIAN, J.; LI, M.F.; XU, H.; XIAO, B.; SUN, R.C. Enhanced enzymatic hydrolysis of bamboo (*Dendrocalamus giganteus* Munro) culm by hydrothermal pretreatment. **Bioresource Technology**, [S.l.], v. 159, p. 41-47, 2014. Disponível em: <<http://europepmc.org/abstract/MED/24637337>> Acesso em: 14 abr. 2017.

XUE, Y.; VEAZIE, D.R.; GLINSEY, C.; HORSTEMEYER, M.F.; ROWELL, R.M. Environmental effects on the mechanical and thermomechanical properties of aspen fiber-polypropylene composites. **Composites: Part B**, [S.l.], v. 38, p. 152-158, 2007. Disponível em: <<https://pubag.nal.usda.gov/pubag/downloadPDF.xhtml?id=27768&content=PDF>> Acesso em: 12 abr. 2018.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D.H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicelulose, cellulose and lignina pyrolysis. **Fuel**, [S.l.], v. 86, n. 12, p. 1781-1788, 2007. Disponível em: <<http://dns2.asia.edu.tw/~ysho/YSHO-English/1000%20CE/PDF/Fuel86,%201781.pdf>> Acesso em: 10 maio 2018.

YANG, H-S.; GARDNER, D.J. Mechanical properties of cellulose nanofibril-filled polypropylene composites. **Wood and fiber science**, [ S.l], v.43, n.2, p.143-152, 2011. Disponível em:  
<<https://wfs.swst.org/index.php/wfs/article/download/564/564>> Acesso em: 06 maio 2018.

YANG, H.; WANG, K.; SONG, X.; XU, F.; SUN, R.C. Enhanced enzymatic hydrolysis of triploid poplar following stepwise acidic pretreatment and alkaline fractionation. **Process Biochemistry**, [S.l], v. 47, p. 619–625, 2012. Disponível em:  
<[https://www.researchgate.net/publication/257538295\\_Enhanced\\_enzymatic\\_hydrolysis\\_of\\_triploid\\_poplar\\_following\\_stepwise\\_acidic\\_pretreatment\\_and\\_alkaline\\_fractionation](https://www.researchgate.net/publication/257538295_Enhanced_enzymatic_hydrolysis_of_triploid_poplar_following_stepwise_acidic_pretreatment_and_alkaline_fractionation)> Acesso em: 12 maio 2017.

ZHANG, J.; MAX, X.; YU, J.; ZHANG, X.; TAN, T. The effects of four different pretreatments on enzymatic hydrolysis of sweet sorghum bagasse, **Bioresource Technology**, [S.l], v.102, p. 4585-4589, 2011. Disponível em:<<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21256001>> Acesso em: 12 maio 2017.

ZHOU, Y.; MALLICK, P.K. Yield and fatigue behavior of polypropylene and polyamide-6 nanocomposites. **Journal of materials science**, [S.l], v.38, p. 3183-3190, 2003. Disponível em:  
<<https://pdfs.semanticscholar.org/272a/cabe62f0966dcd8bc7d264ff380bc9e3a45b.pdf>> Acesso em:12 fev. 2018.

ZULKIFLI, N. I.; SAMAT, N.; ANUAR, H.; ZAINUDDIN, N. Mechanical properties and failure modes of recycled polypropylene / microcrystalline cellulose composites. **Materials & Design**,[S.l], v. 69, p.114-123, 2015. Disponível em:  
<[https://www.researchgate.net/publication/271225867\\_Mechanical\\_properties\\_and\\_failure\\_modes\\_of\\_recycled\\_polypropylenemicrocrystalline\\_cellulose\\_composites](https://www.researchgate.net/publication/271225867_Mechanical_properties_and_failure_modes_of_recycled_polypropylenemicrocrystalline_cellulose_composites)> Acesso em: 20 mar. 2018.

## APÊNDICE A- TRABALHOS APRESENTADOS EM SEMINÁRIOS E CONGRESSOS

TIENNE, L.G.P.; BRITO, E.B.; CORDEIRO, S.B.; MARQUES, M.F.V. Tratamento de cellulose microfibrilada por explosão de vapor d'água para obtenção de nanofibras. In: Semana Metalmat e Painel PEMM 2017. Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro, 3, 2017, Rio de Janeiro. Apresentação oral

BRITO, E.B.; TIENNE, L.G.P.; CORDEIRO, S.B.; MARQUES, M.F.V. Caracterização química e térmica do resíduo da indústria do café após processo de explosão de vapor d'água. In: Jornada de Nanotecnologia da UFRJ. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 10, 2017, Rio de Janeiro. **Anais ...** Rio de Janeiro: UFRJ, 2017. Disponível em: <<http://www.ima.ufrj.br/noticias/anais-da-10a-semana-de-nanotecnologia-2017/>>. Apresentação Oral.

BRITO, E.B.; TIENNE, L.G.P.; CORDEIRO, S.B.; MARQUES, M.F.V. Influência da explosão de vapor d'água na estabilidade térmica da fibra do resíduo do café verde. In: Encontro Técnico de Materiais e Química. Instituto de Pesquisas da Marinha, COPPE/UFRJ, 9, 2017. Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 2017. Disponível em: <<https://www.marinha.mil.br/ipqm/sites/www.marinha.mil.br/ipqm/files/etmq/9.pdf>> .Pôster.

TIENNE, L.G.P.; BRITO, E.B.; CHAGAS, N.P.S.; CORDEIRO, S.B.; MARQUES, M.F. Influência da acetilação das fibras de celulose comerciais após explosão de vapor d'água. In: Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química- Rio de Janeiro. Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), 16, 2017, Rio de Janeiro. Pôster

BRITO, E.B.; TIENNE, L.G.P.; CORDEIRO, S.B.; MARQUES, M.F.V. Thermal stability of the Green Coffee Cake as a response to the water vapor blast process for the production of high value materials. In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 41, 2018, Foz do Iguaçu. Pôster

**ANEXO A: DADOS RETIRADOS DOS DIFRATOGRAMAS DAS  
FIBRAS EXPLODIDAS A VAPOR**

<b>Amostra</b>	<b><math>2\theta_{101}</math> (°)</b>	<b><math>2\theta_{002}</math> (°)</b>	<b><math>\beta_{101}</math></b>	<b><math>\beta_{002}</math></b>	<b><math>D_{101}(nm)</math></b>	<b><math>D_{002}(nm)</math></b>	<b><math>L_{101}(nm)</math></b>	<b><math>L_{002}(nm)</math></b>	<b>IC (%)</b>
TCV	15,8	20,6	1,7	6,0	0,55	0,43	4,6	1,3	50,7
<b>TCV-A1P</b>	<b>15,9</b>	<b>20,1</b>	<b>1,4</b>	<b>8,4</b>	<b>0,55</b>	<b>0,44</b>	<b>5,5</b>	<b>0,9</b>	
<b>TCV-A2P</b>	<b>15,7</b>	<b>20,1</b>	<b>1,9</b>	<b>5,9</b>	<b>0,56</b>	<b>0,44</b>	<b>4,0</b>	<b>1,3</b>	
<b>TCV-A3P</b>	<b>16,0</b>	<b>20,0</b>	<b>2,5</b>	<b>7,9</b>	<b>0,55</b>	<b>0,44</b>	<b>3,2</b>	<b>1,0</b>	
<b>TCV-A4P</b>	<b>15,8</b>	<b>20,0</b>	<b>3,0</b>	<b>5,4</b>	<b>0,55</b>	<b>0,44</b>	<b>2,6</b>	<b>1,4</b>	
<b>TCV-A5P</b>	<b>15,8</b>	<b>20,3</b>	<b>2,0</b>	<b>4,3</b>	<b>0,55</b>	<b>0,44</b>	<b>3,9</b>	<b>1,8</b>	
<b>TCV-A6P</b>	<b>15,8</b>	<b>20,0</b>	<b>2,7</b>	<b>4,4</b>	<b>0,55</b>	<b>0,44</b>	<b>3,5</b>	<b>1,8</b>	
<b>TCV-APfinal</b>	<b>16,2</b>	<b>20,2</b>	<b>2,4</b>	<b>4,4</b>	<b>0,54</b>	<b>0,44</b>	<b>3,3</b>	<b>1,8</b>	<b>58,4</b>
TCV-A1P_2	16,1	20,0	3,24	7,79	0,54	0,44	2,47	1,03	
TCV-A2P_2	16,0	20,3	2,60	5,03	0,55	0,43	3,08	1,60	
TCV-A3P_2	16,0	20,1	2,65	7,61	0,55	0,44	3,02	1,06	
TCV-A4P_2	16,0	20,2	1,54	9,48	0,55	0,44	5,18	0,85	
TCV-A5P_2	16,1	20,1	1,05	9,40	0,54	0,44	7,63	0,85	
TCV-AP_2 final	16,0	20,0	1,72	7,87	0,55	0,44	4,64	1,02	68,4
<b>TCV-AAC</b>	<b>16,0</b>	<b>20,1</b>	<b>1,44</b>	<b>8,11</b>	<b>0,55</b>	<b>0,44</b>	<b>5,54</b>	<b>0,99</b>	<b>57,4</b>
TCV- AAC_EXP	15,9	20,1	1,58	9,99	0,55	0,44	5,06	0,80	61,1
<b>TCVE2A1</b>	<b>15,8</b>	<b>20,1</b>	<b>1,94</b>	<b>8,26</b>	<b>0,56</b>	<b>0,44</b>	<b>4,12</b>	<b>0,97</b>	
<b>TCVE2A2</b>	<b>15,8</b>	<b>20,1</b>	<b>2,08</b>	<b>7,56</b>	<b>0,56</b>	<b>0,44</b>	<b>3,85</b>	<b>1,06</b>	
<b>TCVE2A3</b>	<b>16,0</b>	<b>20,2</b>	<b>1,44</b>	<b>9,77</b>	<b>0,55</b>	<b>0,44</b>	<b>5,54</b>	<b>0,82</b>	
<b>TCVE2A4</b>	<b>16,0</b>	<b>20,1</b>	<b>1,35</b>	<b>9,01</b>	<b>0,55</b>	<b>0,44</b>	<b>5,90</b>	<b>0,86</b>	
<b>TCVE2Afinal</b>	<b>15,9</b>	<b>20,2</b>	<b>1,26</b>	<b>5,79</b>	<b>0,55</b>	<b>0,44</b>	<b>6,33</b>	<b>1,39</b>	<b>75,3</b>
TCVE2AAC1	16,3	20,1	1,40	11,46	0,54	0,44	5,72	0,70	

TCVE2AAC2	15,9	20,1	1,40	10,25	0,55	0,44	5,71	0,78	
TCVE2AAC3	15,9	20,0	1,02	11,06	0,55	0,44	7,84	0,72	
TCVE2AAC4	15,9	20,1	1,09	11,60	0,55	0,44	7,31	0,69	
TCVE2AAC5	15,9	20,1	0,99	10,45	0,55	0,44	8,10	0,77	
TCVE2AAC final	15,9	20,1	0,98	11,60	0,55	0,44	8,17	0,69	66,4

Dados dos difratogramas dos compósitos PP/TCV nas concentrações de 2 e 5%.

Amostras	$2\theta_{110}$ (°)	$2\theta_{040}$ (°)	$2\theta_{130}$ (°)	$2\theta_{111}$ (°)	$\beta_{110}$	$\beta_{040}$	$\beta_{130}$	$\beta_{111}$
PP01IRG	14,0	16,8	18,5	21,8	0,90	0,52	0,60	1,31
<b>PP2TCV</b>	<b>14,7</b>	<b>17,3</b>	<b>19,0</b>	<b>22,4</b>	<b>0,85</b>	<b>0,79</b>	<b>1,28</b>	<b>1,58</b>
PP5TCV	14,5	17,3	19,0	22,2	0,38	0,46	0,53	0,69
<b>PP2TCV-AP</b>	<b>14,5</b>	<b>17,2</b>	<b>19,0</b>	<b>22,4</b>	<b>0,82</b>	<b>0,56</b>	<b>0,71</b>	<b>1,27</b>
PP5TCV-AP	14,1	16,8	18,5	21,8	0,89	0,50	0,75	1,40
<b>PP2TCV-AP_2</b>	<b>14,2</b>	<b>17,2</b>	<b>18,9</b>	<b>22,1</b>	<b>0,73</b>	<b>0,56</b>	<b>0,82</b>	<b>1,27</b>
PP5TCV-AP_2	14,3	17,2	18,8	22,0	0,93	0,73	0,84	1,34
<b>PP2TCV-AAc</b>	<b>14,7</b>	<b>17,7</b>	<b>19,3</b>	<b>22,7</b>	<b>0,78</b>	<b>0,55</b>	<b>0,62</b>	<b>1,24</b>
PP5TCV-AAc	14,2	17,1	18,7	22,1	0,74	0,75	1,82	1,66
<b>PP2TCV-AAc_U</b>	<b>14,4</b>	<b>17,2</b>	<b>18,8</b>	<b>22,1</b>	<b>0,69</b>	<b>0,55</b>	<b>0,80</b>	<b>1,21</b>
<b>PP2TCV-AAc_Exp</b>	<b>14,9</b>	<b>17,7</b>	<b>19,3</b>	<b>22,5</b>	<b>0,91</b>	<b>0,86</b>	<b>1,24</b>	<b>1,49</b>
<b>PP5TCV-AAc_Exp</b>	<b>14,6</b>	<b>17,4</b>	<b>19,3</b>	<b>22,3</b>	<b>0,93</b>	<b>1,05</b>	<b>1,17</b>	<b>1,77</b>
<b>PP2TCV-AAc_Exp_U</b>	<b>14,5</b>	<b>17,3</b>	<b>19,0</b>	<b>22,4</b>	<b>0,74</b>	<b>0,57</b>	<b>0,72</b>	<b>1,19</b>
<b>PP2TCVE2A</b>	<b>14,1</b>	<b>16,9</b>	<b>18,5</b>	<b>21,8</b>	<b>0,45</b>	<b>0,51</b>	<b>0,86</b>	<b>1,26</b>
<b>PP5TCVE2A</b>	<b>14,4</b>	<b>17,2</b>	<b>18,9</b>	<b>22,2</b>	<b>0,45</b>	<b>0,46</b>	<b>0,67</b>	<b>0,66</b>
<b>PP5E2A120</b>	<b>14,1</b>	<b>16,9</b>	<b>18,4</b>	<b>21,8</b>	<b>0,77</b>	<b>0,51</b>	<b>0,71</b>	<b>1,30</b>
<b>PP2TCVE2AAc</b>	<b>14,5</b>	<b>17,3</b>	<b>19,0</b>	<b>22,4</b>	<b>0,75</b>	<b>0,60</b>	<b>0,89</b>	<b>1,30</b>
<b>PP5TCVE2AAc</b>	<b>14,0</b>	<b>16,8</b>	<b>18,4</b>	<b>21,6</b>	<b>0,55</b>	<b>0,64</b>	<b>1,72</b>	<b>1,63</b>



<b>Amostras</b>	<b>D<sub>110</sub></b> <b>(nm)</b>	<b>D<sub>040</sub></b> <b>(nm)</b>	<b>D<sub>130</sub></b> <b>(nm)</b>	<b>D<sub>111</sub></b> <b>(nm)</b>	<b>L<sub>110</sub></b> <b>(nm)</b>	<b>L<sub>040</sub></b> <b>(nm)</b>	<b>L<sub>130</sub></b> <b>(nm)</b>	<b>L<sub>111</sub></b> <b>(nm)</b>	<b>IC</b> <b>(%)</b>
PP01IRG	0,63	0,53	0,48	0,40	8,9	15,3	13,4	6,1	63,6
<b>PP2TCV</b>	<b>0,60</b>	<b>0,51</b>	<b>0,46</b>	<b>0,40</b>	<b>9,4</b>	<b>10,1</b>	<b>6,2</b>	<b>5,0</b>	<b>53,2</b>
PP5TCV	0,61	0,51	0,46	0,40	20,9	17,5	14,9	11,6	58,1
<b>PP2TCV-AP</b>	<b>0,60</b>	<b>0,51</b>	<b>0,46</b>	<b>0,40</b>	<b>9,7</b>	<b>14,2</b>	<b>11,2</b>	<b>6,4</b>	<b>73,0</b>
PP5TCV-AP	0,61	0,52	0,48	0,40	8,9	16,0	10,6	5,7	58,4
<b>PP2TCV-AP_2</b>	<b>0,62</b>	<b>0,51</b>	<b>0,47</b>	<b>0,40</b>	<b>10,8</b>	<b>14,3</b>	<b>9,7</b>	<b>6,3</b>	<b>74,8</b>
PP5TCV-AP_2	0,62	0,51	0,47	0,40	8,5	10,9	9,5	5,9	68,4
<b>PP2TCV-AAc</b>	<b>0,60</b>	<b>0,50</b>	<b>0,46</b>	<b>0,39</b>	<b>10,3</b>	<b>14,5</b>	<b>13,0</b>	<b>6,5</b>	<b>48,4</b>
PP5TCV-AAc	0,62	0,52	0,47	0,40	10,7	10,7	4,4	4,8	57,4
<b>PP2TCV-AAc_U</b>	<b>0,61</b>	<b>0,51</b>	<b>0,47</b>	<b>0,40</b>	<b>11,6</b>	<b>14,4</b>	<b>10,0</b>	<b>6,6</b>	<b>55,8</b>
<b>PP2TCV-AAc_Exp</b>	<b>0,59</b>	<b>0,50</b>	<b>0,46</b>	<b>0,39</b>	<b>8,7</b>	<b>9,3</b>	<b>6,4</b>	<b>5,4</b>	<b>52,4</b>
PP5TCV-AAc_Exp	0,60	0,50	0,46	0,40	8,5	7,6	6,8	4,5	61,1
<b>PP2TCV-AAc_Exp_U</b>	<b>0,60</b>	<b>0,51</b>	<b>0,46</b>	<b>0,39</b>	<b>10,8</b>	<b>14,1</b>	<b>11,2</b>	<b>6,8</b>	<b>53,7</b>
<b>PP2TCVE2A</b>	<b>0,62</b>	<b>0,52</b>	<b>0,48</b>	<b>0,40</b>	<b>17,6</b>	<b>15,5</b>	<b>9,3</b>	<b>6,4</b>	<b>56,5</b>
PP5TCVE2A	0,61	0,51	0,47	0,41	17,7	17,2	11,9	12,2	75,3
PP5E2A120	0,63	0,52	0,48	0,40	10,2	15,7	11,3	6,2	74,2
PP2TCVE2AAc	0,60	0,51	0,46	0,40	10,6	13,2	9,0	6,2	57,9
PP5TCVE2AAc	0,63	0,52	0,48	0,41	14,6	12,5	4,7	4,9	66,4

## ANEXO B: GRÁFICOS DE DSC DAS AMOSTRAS DOS COMPÓSITOS

Amostra de referência PP01IRG

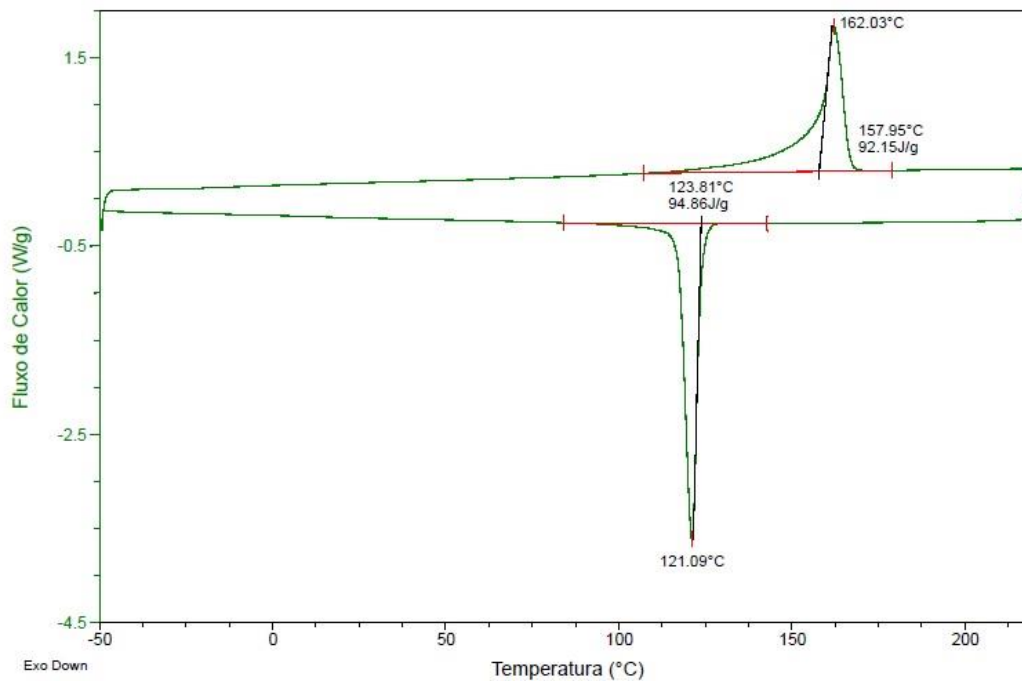


Gráfico de DSC da amostra PP2TCV

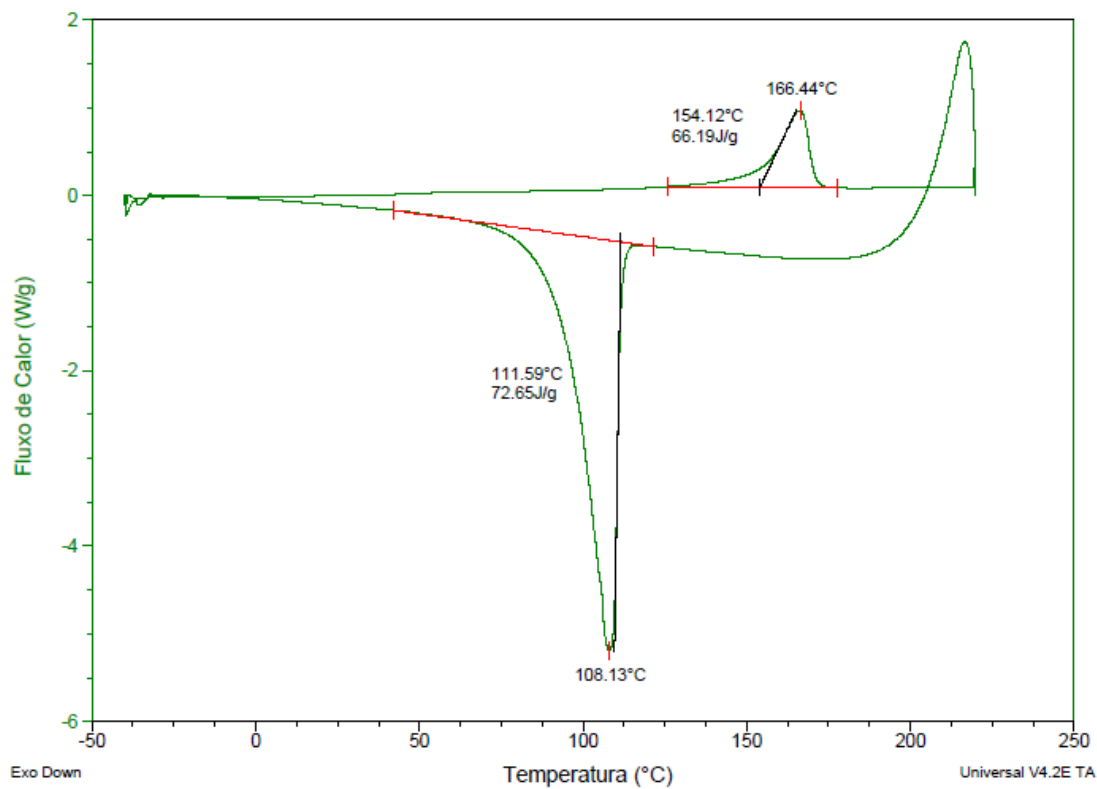


Gráfico de DSC da amostra PP2TCV-AP

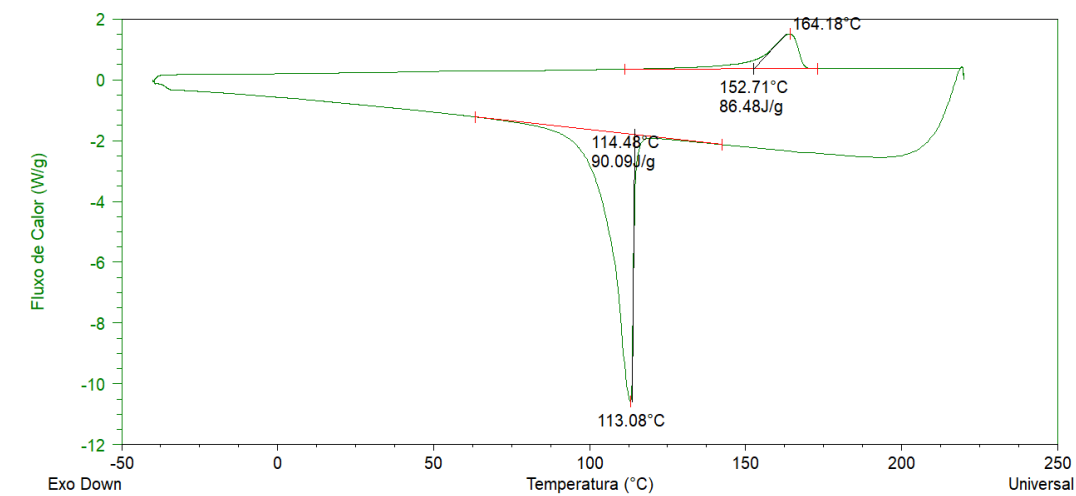


Gráfico de DSC da amostra PP2TCV-AP\_2

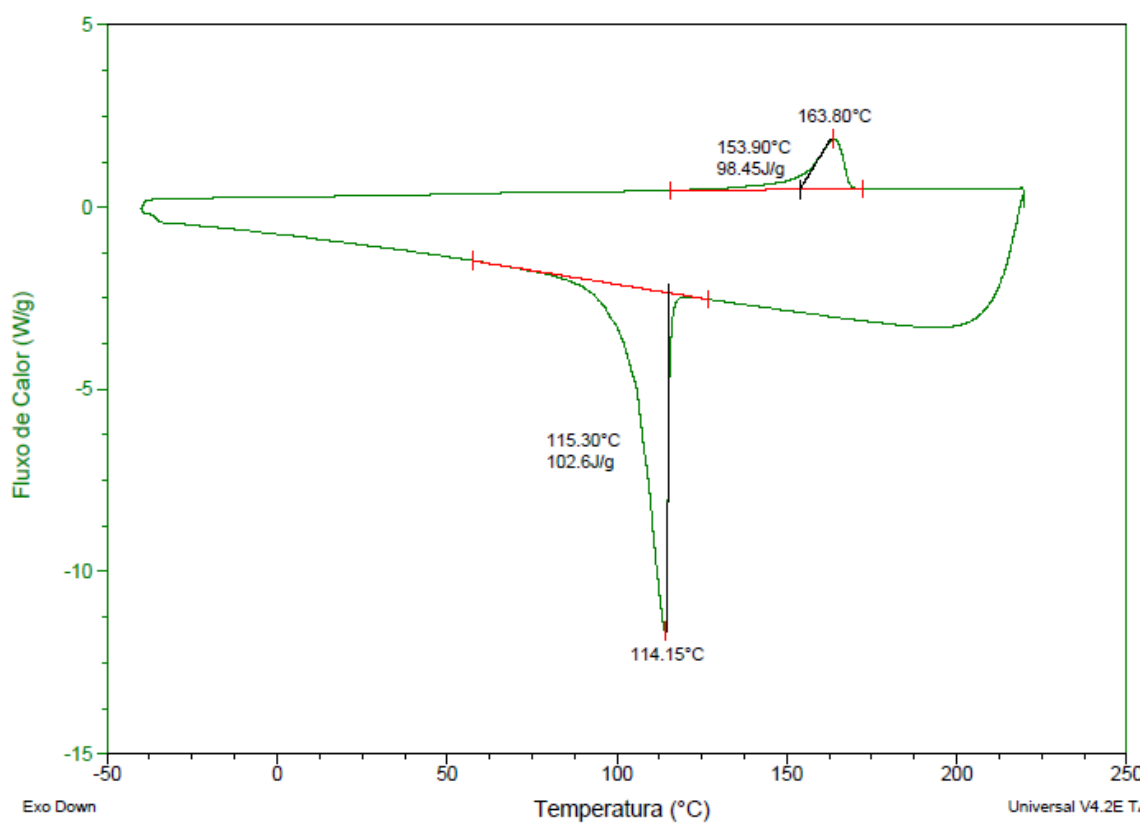


Gráfico de DSC da amostra PP2TCV-AAc

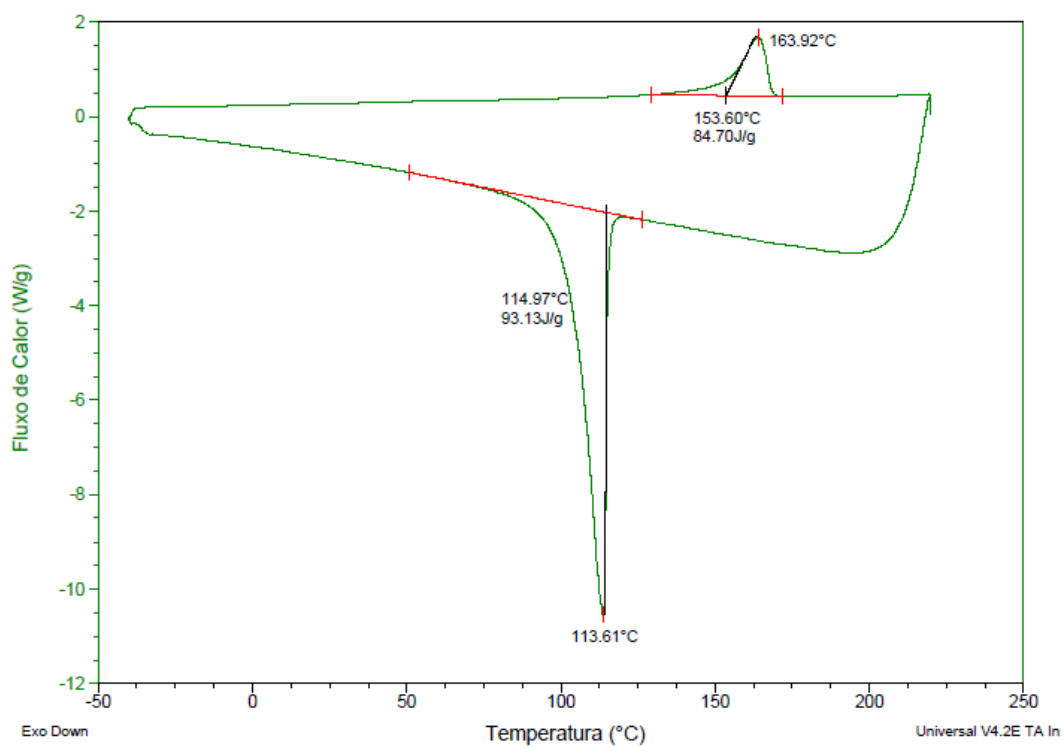


Gráfico de DSC da amostra PP2TCV-AAc\_Exp

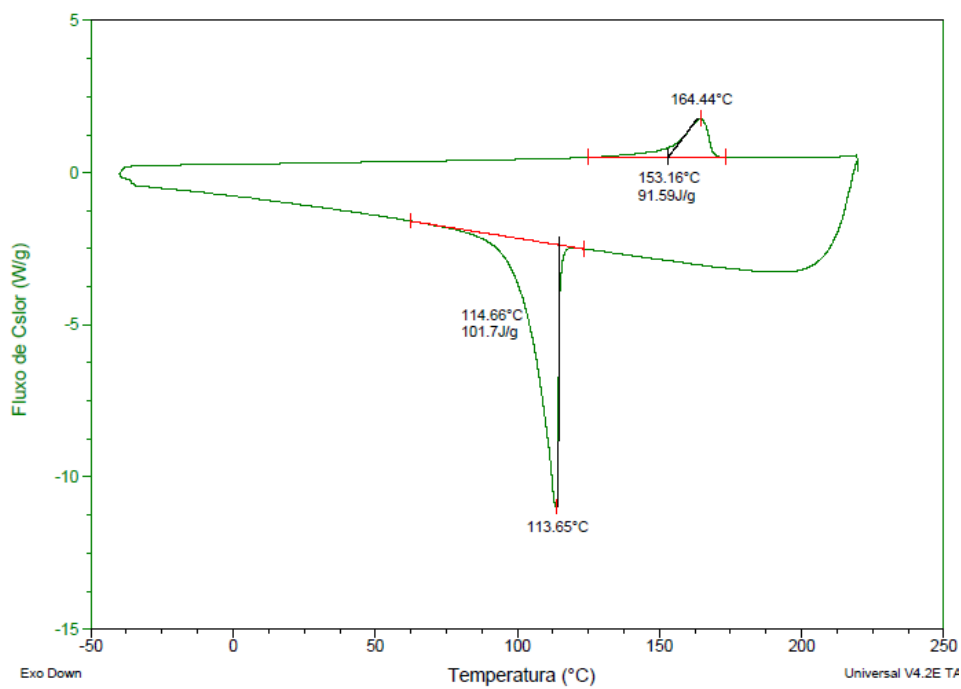


Gráfico de DSC da amostra PP2TCVE2A

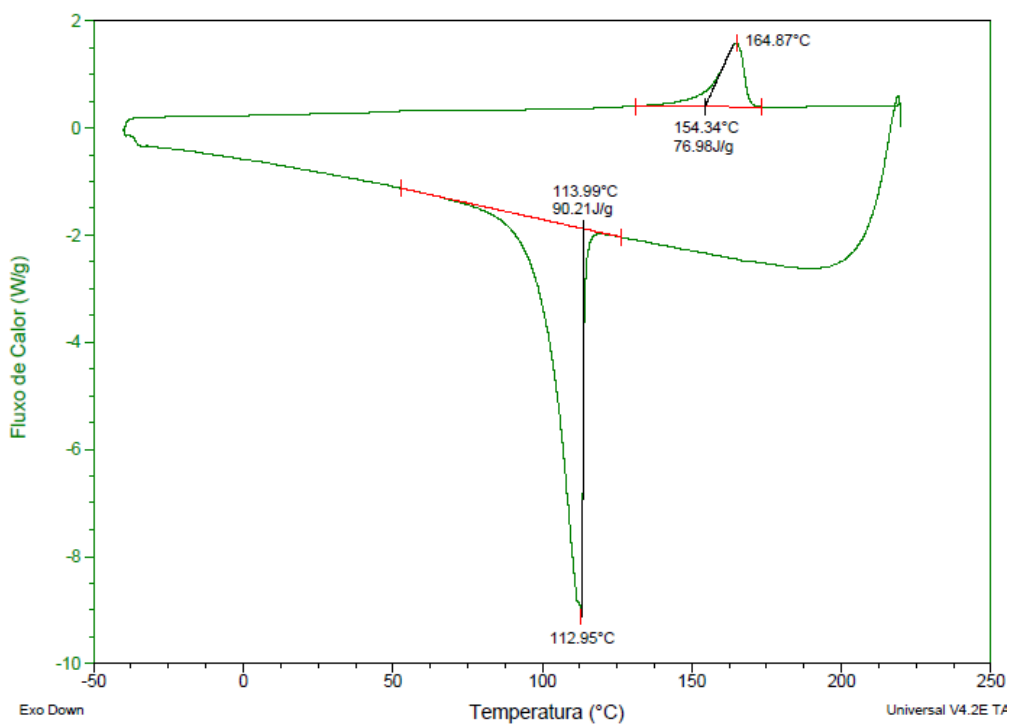


Gráfico de DSC da amostra PP2TCVE2AAc

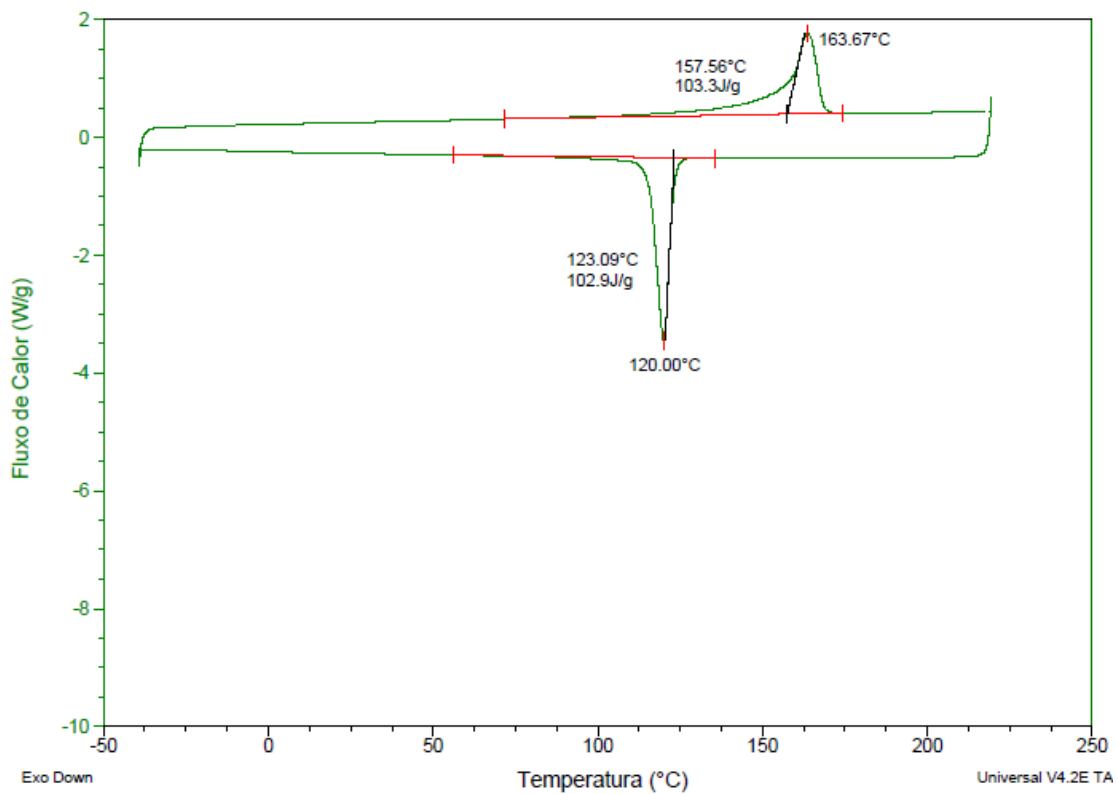


Gráfico de DSC da amostra PP5TCV

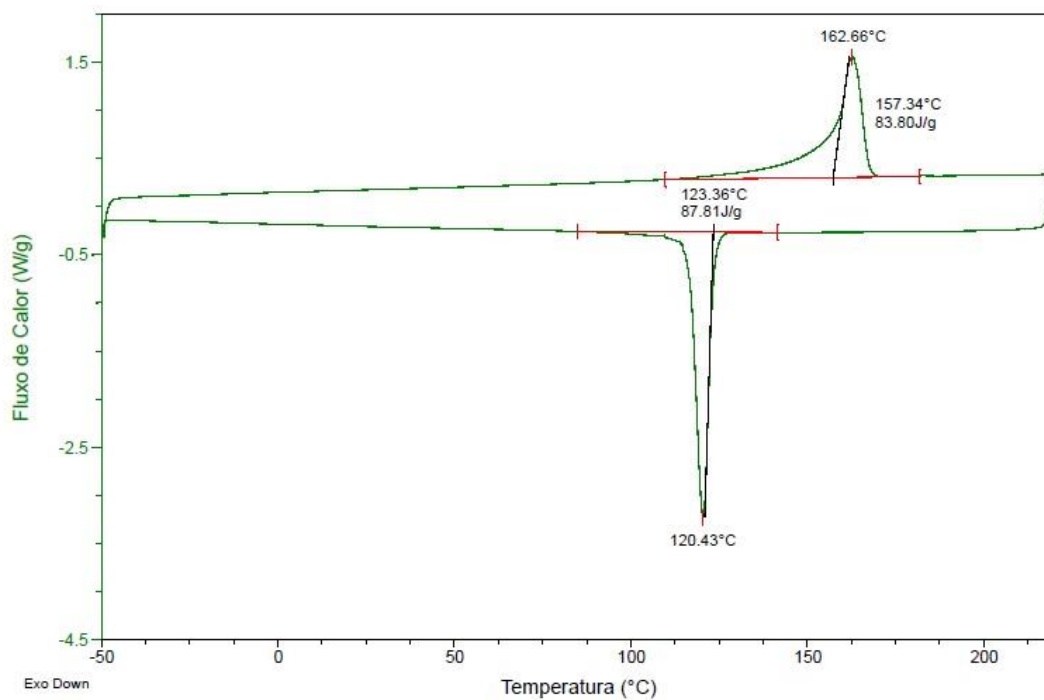


Gráfico de DSC da amostra PP5TCV-AP

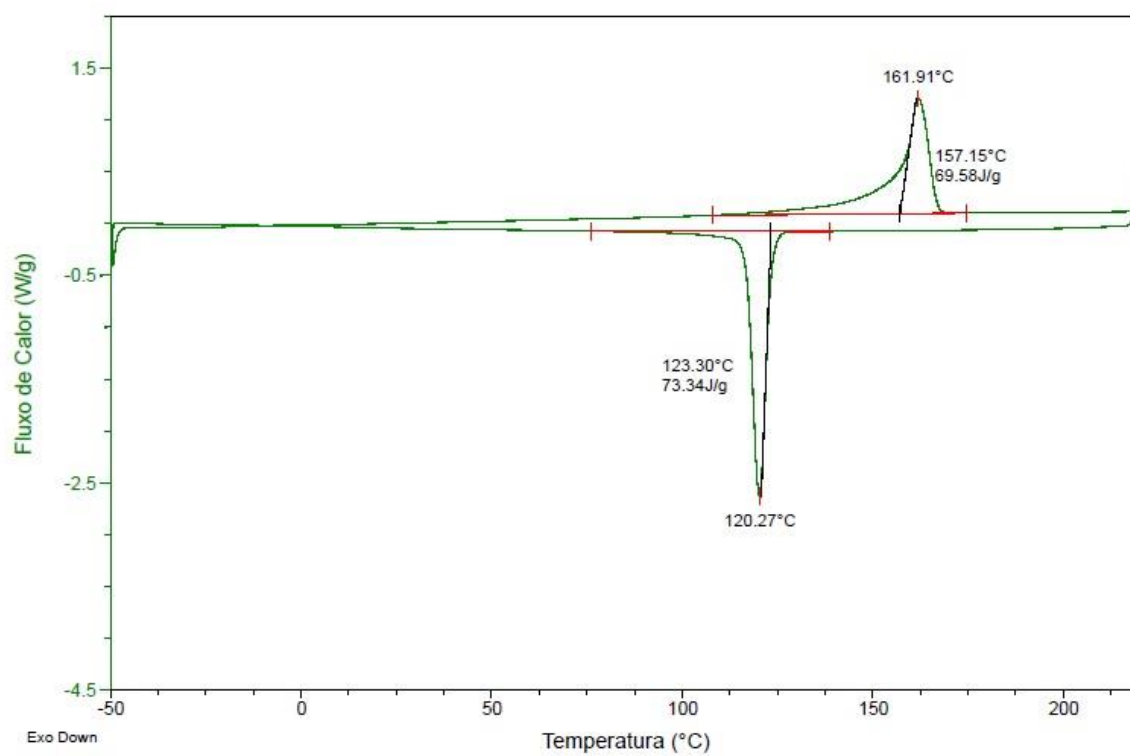


Gráfico de DSC da amostra PP5TCV-AP\_2

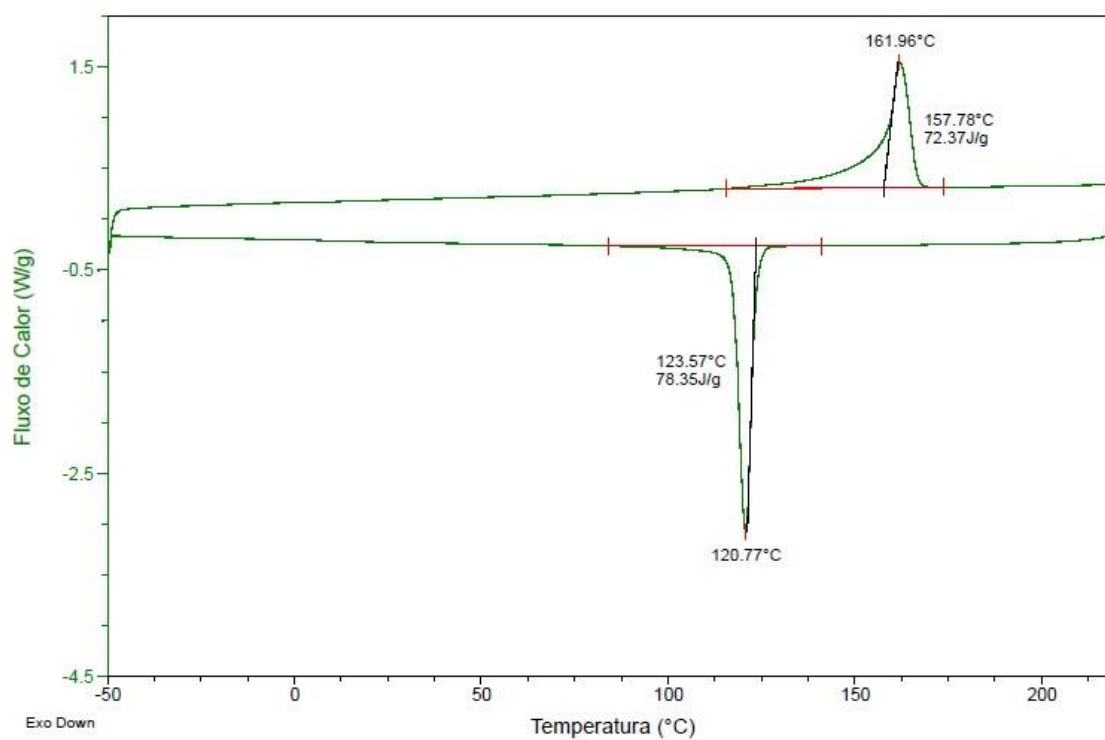


Gráfico de DSC da amostra PP5TCV-AAc

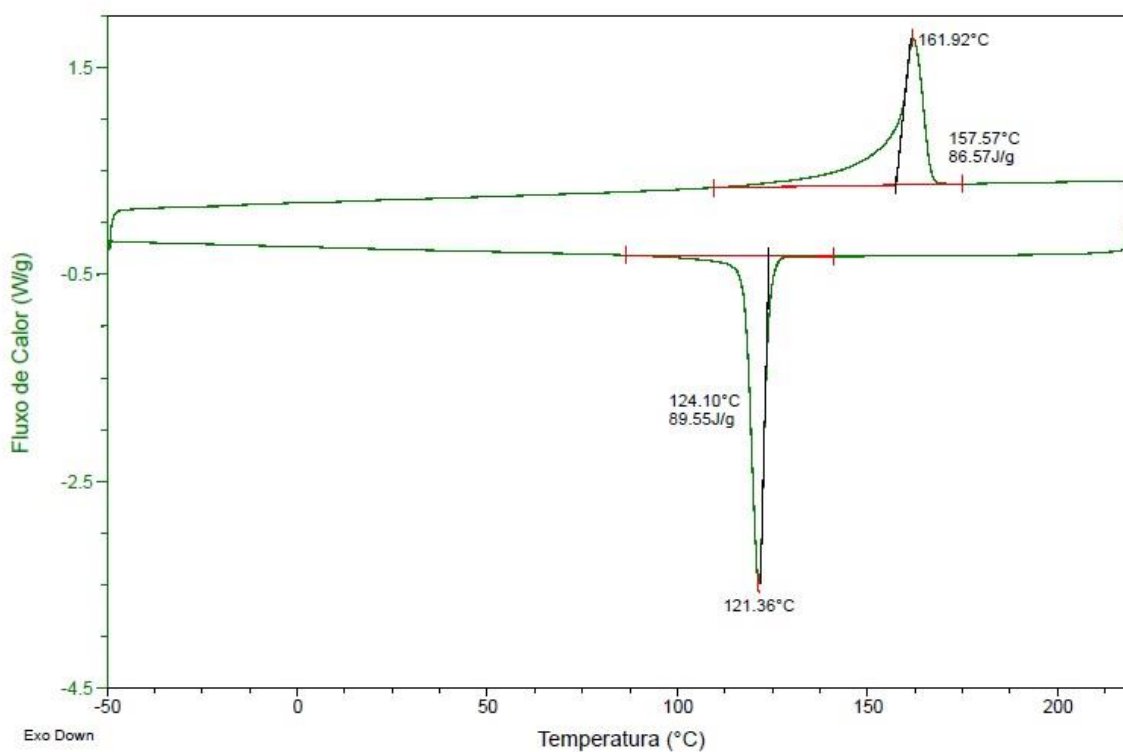


Gráfico de DSC da amostra PP5TCV-AAc\_Exp

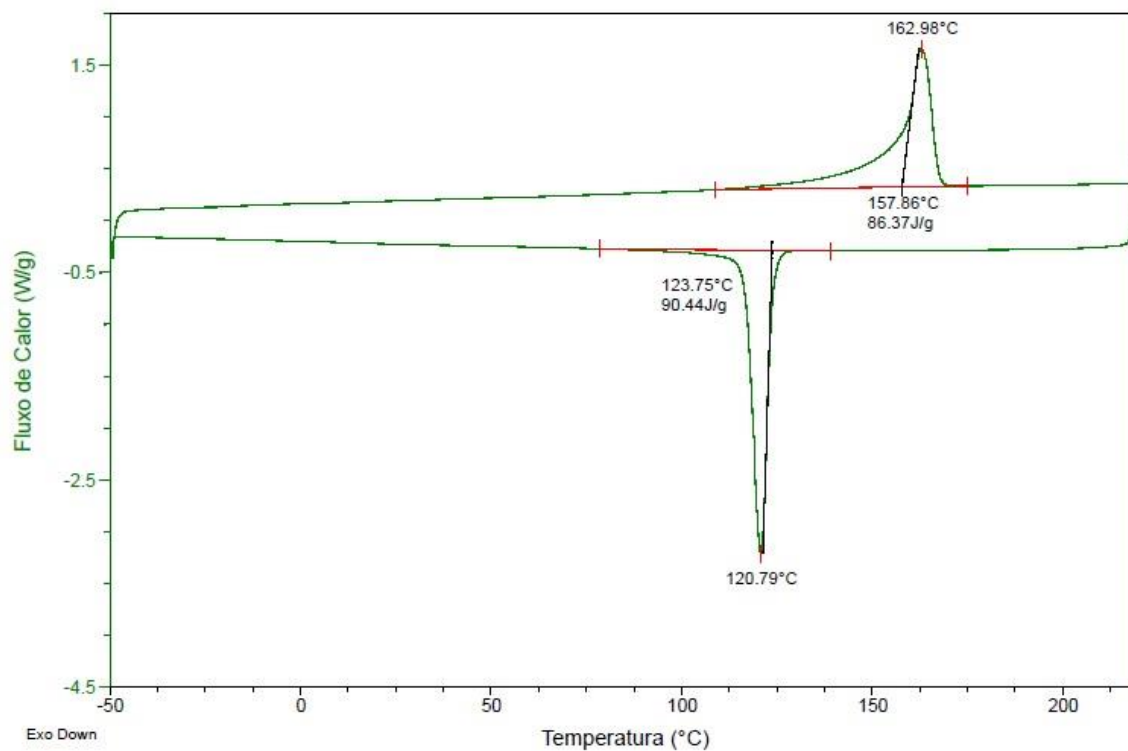


Gráfico de DSC da amostra PP5TCVE2A

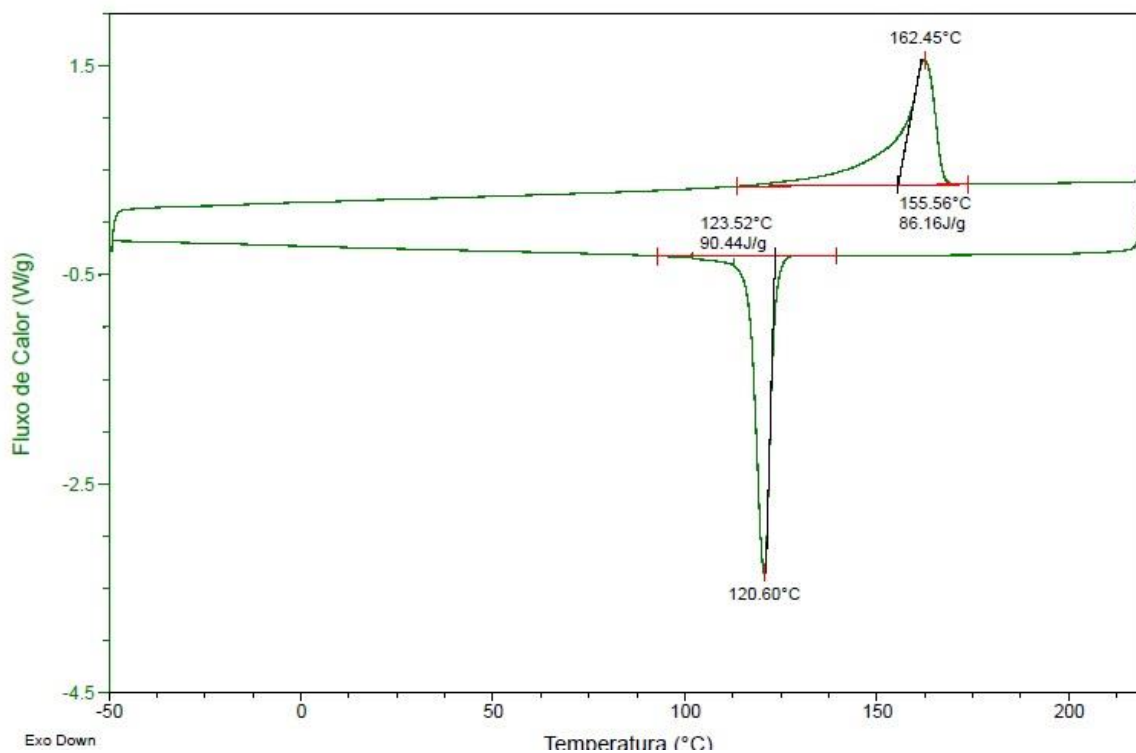




Gráfico de DSC da amostra PP5TCVE2AAc

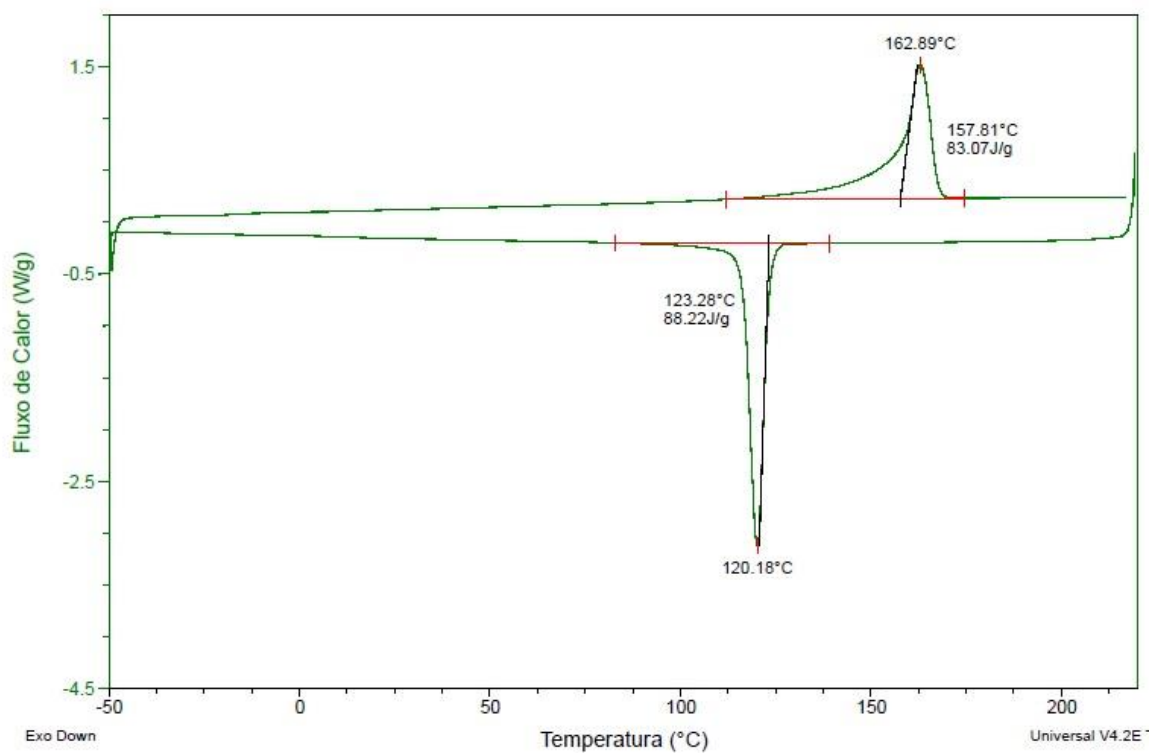


Gráfico de DSC da amostra PP5E2A120

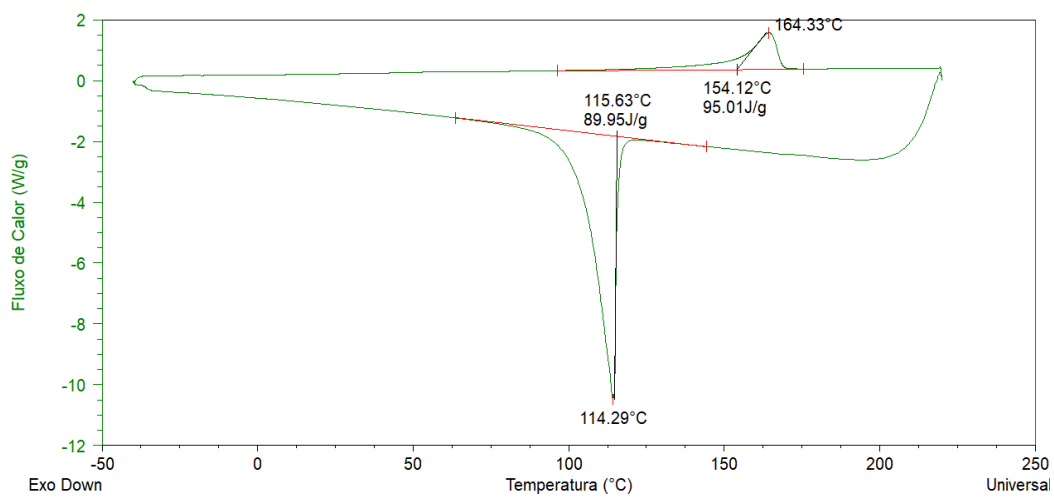


Gráfico de DSC da amostra PP2TCV-AAc\_U

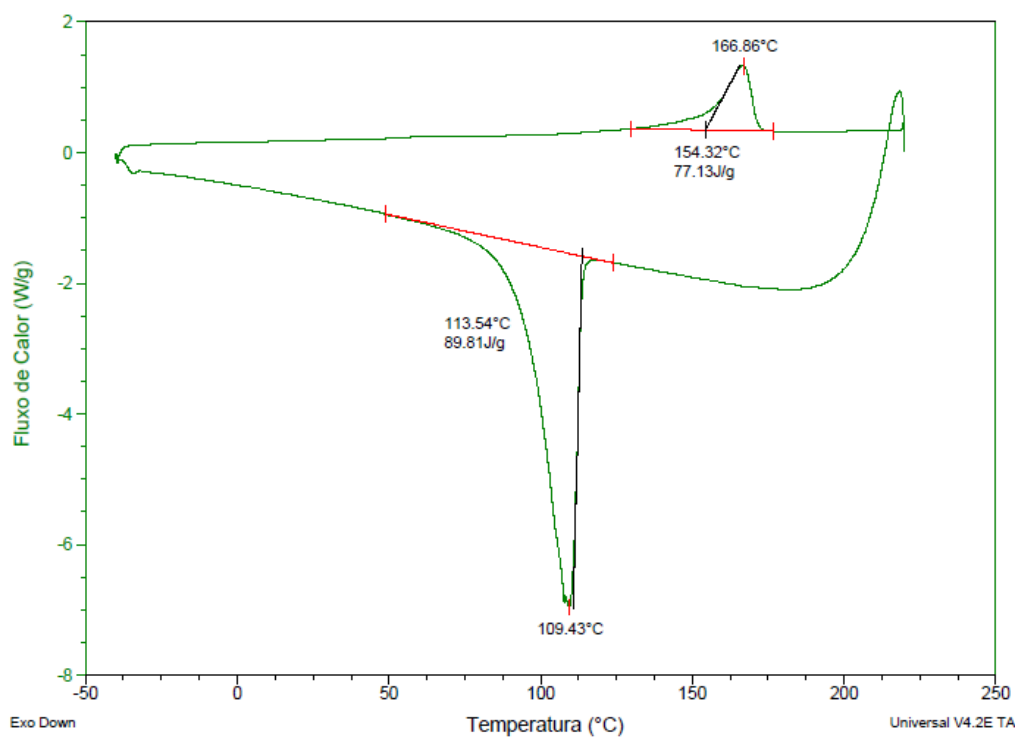


Gráfico de DSC da amostra PP2TCV-AAc\_Exp\_U

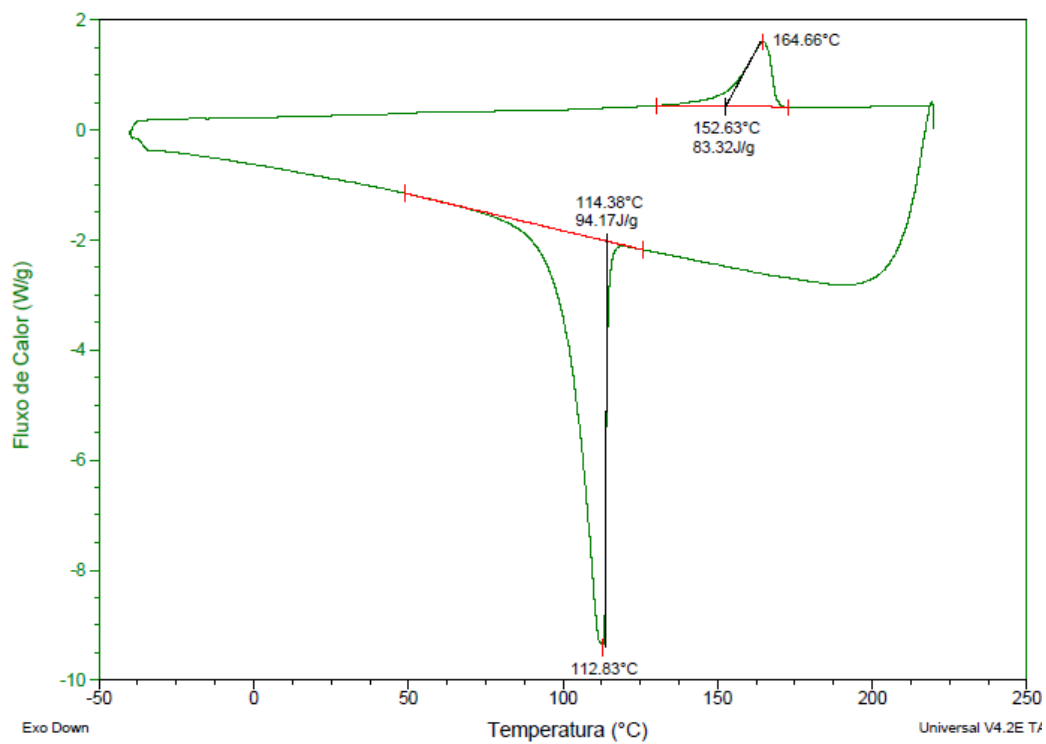


Gráfico de DSC da amostra PP2MA-AP

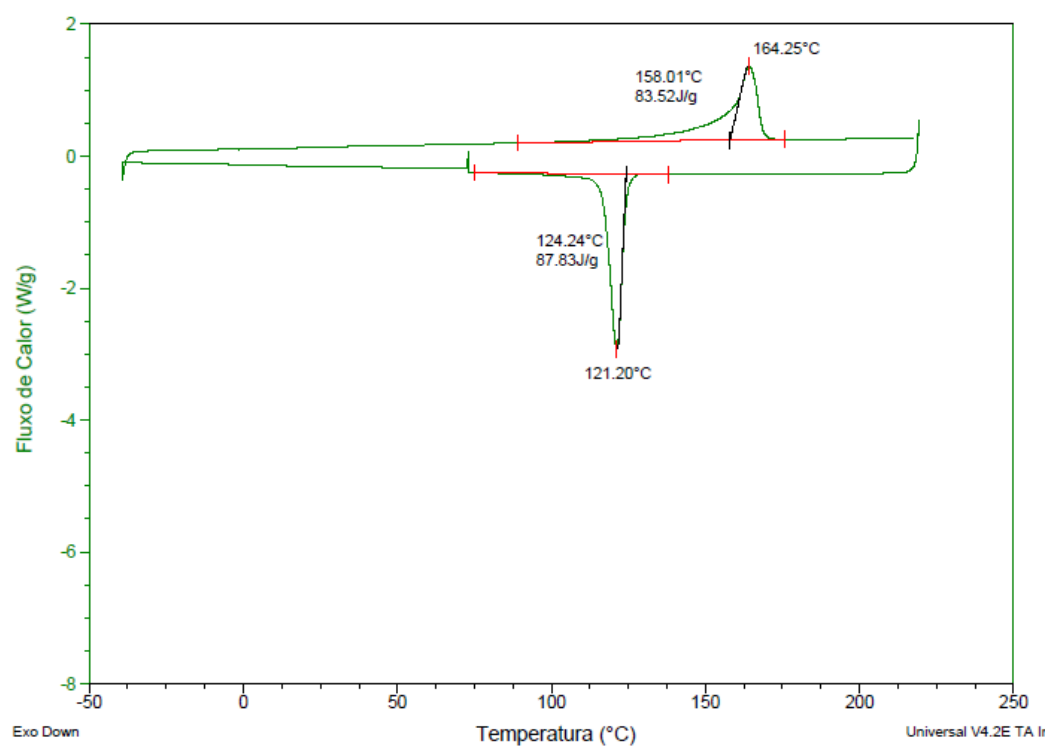


Gráfico de DSC da amostra PP2MA-E2A

