

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE**  
**PROCESSOS E TECNOLOGIAS**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS**  
**POLIMÉRICOS POLIÉSTER/NANOCELULOSE**

**Alessandra Lavoratti**

Caxias do Sul, 2015

**Alessandra Lavoratti**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS  
POLIMÉRICOS POLIÉSTER/NANOCELULOSE**

Dissertação apresentada no Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção de grau de mestre em Engenharia de Processos, orientado por Dr. Ademir José Zattera (UCS) e coorientado por Dr<sup>a</sup>. Lisete Cristine Scienza (UFRGS).

Caxias do Sul, 2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Universidade de Caxias do Sul  
UCS - BICE - Processamento Técnico

L414d Lavoratti, Alessandra, 1988-  
Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos  
poliéster/nanocelulose / Alessandra Lavoratti. – 2015.  
79 f. : il. ; 30 cm

Apresenta bibliografia.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2015.  
Orientador: Prof. Dr. Ademir José Zattera ; coorientador: Profa. Dra.  
Lisete Cristine Scienza.

1. Nanotecnologia. 2. Nanocompósitos (Materiais). 3. Compósitos  
poliméricos. 4. Celulose. I. Título.

CDU 2. ed.: 620.3

Índice para o catálogo sistemático:

1. Nanotecnologia	620.3
2. Nanocompósitos (Materiais)	678.03-022.532
3. Compósitos poliméricos	678.7
4. Celulose	675.92.035

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária  
Ana Guimarães Pereira – CRB 10/1460

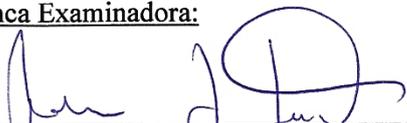
“DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS  
POLIMÉRICOS POLIÉSTER/NANOCELULOSE.”

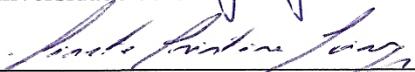
**Alessandra Lavoratti**

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos e Produtos Industriais.

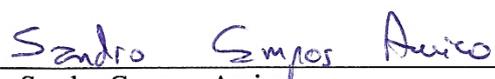
Caxias do Sul, 11 de agosto de 2015.

Banca Examinadora:

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Ademir José Zattera - Orientador  
Universidade de Caxias do Sul

  
\_\_\_\_\_  
Dra. Lisete Cristine Scienza - Coorientadora  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Antonio Ludovico Beraldo  
Universidade Estadual de Campinas

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Sandro Campos Amico  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

  
\_\_\_\_\_  
Dra. Venina dos Santos  
Universidade de Caxias do Sul

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Ademir José Zatera, e à minha coorientadora Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lisete Cristine Scienza, pela orientação e conhecimentos compartilhados.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS), pela concessão da bolsa de mestrado.

Aos técnicos do Laboratório de Polímeros (LPOL), pelo suporte e agilidade na realização dos ensaios.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Aline Dettmer e ao colega mestrando Glaiton Tuzzin, do Laboratório de Bioprocessos e Energia (LEBIO), pela receptividade e apoio nas análises de caracterização da polpa de celulose.

Aos colegas mestrandos Vinicius de Macedo e Márcia Zanini, pelo auxílio na parte experimental de micronização da celulose.

À bolsista Vanessa Piroli, pelo auxílio e dedicação na realização deste trabalho.

Aos colegas da sala do mestrado, pela troca de conhecimento, de ideias, e pelas horas de descontração.

Aos colegas, mestrandos e doutorandos do LPOL, pelo conhecimento compartilhado, e pelos momentos de lazer, pela hora do chimarrão e amizade.

Aos meus avós (*in memoriam*), que sempre me apoiaram nesta jornada e que sempre sonharam em ter uma neta engenheira. De onde quer que estejam, saibam que todo apoio e carinho dados ao longo da minha caminhada em busca do mestrado foram de grande valia, e isso jamais será esquecido.

À minha mãe, por aguentar meus momentos de estresse, por me confortar quando tudo parecia estar perdido, e por compartilhar dos mesmos momentos de alegria quando a parte experimental deu certo, sem ao menos entender do que se tratava. Por todo apoio, dedicação e amor, eu te agradeço.

*"Em algum lugar, alguma coisa incrível está esperando para ser conhecida."*

Carl Sagan

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	16
2 OBJETIVOS.....	17
<b>2.1 Objetivos Específicos</b> .....	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
<b>3.1 Celulose</b> .....	18
<b>3.2 Estrutura da celulose</b> .....	19
<b>3.3 Nanocelulose</b> .....	21
3.3.1 <i>Celulose nanocristalina (CNC)</i> .....	21
3.3.2 <i>Celulose nanofibrilada (CNF)</i> .....	22
3.3.3 <i>Nanocelulose microbiana ou bacteriana (NCB)</i> .....	25
3.3.4 <i>Secagem da nanocelulose</i> .....	26
<b>3.4 Compósitos e nanocompósitos</b> .....	28
<b>3.5 Resina poliéster</b> .....	29
<b>3.6 Análise dinâmico-mecânica</b> .....	31
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
<b>4.1 Materiais</b> .....	33
<b>4.2 Métodos</b> .....	34
4.2.1 <i>Obtenção das nanofibras de celulose</i> .....	34
4.2.2 <i>Secagem do gel de celulose</i> .....	35
4.2.3 <i>Preparação dos compósitos</i> .....	37
4.2.4 <i>Caracterização das fibras</i> .....	38
4.2.5 <i>Caracterização física dos compósitos</i> .....	41
4.2.6 <i>Caracterização dinâmico-mecânica dos compósitos</i> .....	42
4.2.7 <i>Caracterização termomecânica dos compósitos</i> .....	43
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
<b>5.1 Caracterização das fibras</b> .....	45
5.1.1 <i>Composição química da polpa de celulose</i> .....	45
5.1.2 <i>Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	46
5.1.3 <i>Análise termogravimétrica (TGA)</i> .....	47
5.1.4 <i>Difração de raios-X (DRX)</i> .....	49
5.1.5 <i>Morfologia das nanofibras de celulose</i> .....	52
5.2.1 <i>Módulo de armazenamento (<math>E'</math>)</i> .....	55
5.2.2 <i>Módulo de perda (<math>E''</math>)</i> .....	58
5.2.3 <i>Amortecimento (<math>\tan \delta</math>)</i> .....	60
5.2.4 <i>Efeitos da frequência</i> .....	62

<b>5.4 Caracterização termomecânica dos compósitos .....</b>	<b>64</b>
<b>5.5 FEG-SEM dos compósitos .....</b>	<b>67</b>
<b>6 CONCLUSÕES .....</b>	<b>69</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>70</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Boletim Técnico da resina poliéster ortoftálica.....	33
<b>Tabela 2</b> - Composição química das polpas de <i>Pinus</i> sp. e de <i>Eucalyptus</i> sp.....	45
<b>Tabela 3</b> - Atribuição das bandas FTIR das amostras de celulose de <i>Pinus</i> sp. e de <i>Eucalyptus</i> sp. e das CNF-P e CNF-E obtidas. ....	47
<b>Tabela 4</b> - Análise termogravimétrica das celuloses de <i>Pinus</i> sp. e de <i>Eucalyptus</i> sp., e da CNF-P e CNF-E obtidas .....	49
<b>Tabela 5</b> - Ângulos de difração, intensidade dos picos e índice de cristalinidade das celuloses de <i>Pinus</i> sp. e <i>Eucalyptus</i> sp. e das CNF-P e CNF-E obtidas .....	50
<b>Tabela 6</b> - Densidade dos compósitos .....	53
<b>Tabela 7</b> - Coeficiente de efetividade do reforço (C) dos compósitos .....	57
<b>Tabela 8</b> - Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos compósitos (a partir do pico de E'') .....	60
<b>Tabela 9</b> - Altura do pico, largura do pico à meia-altura e temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos compósitos CNF-P e CNF-E.....	61
<b>Tabela 10</b> - Fator de adesão (A) dos compósitos CNF-P e CNF-E.....	62
<b>Tabela 11</b> - Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e energia de ativação ( $E_a$ ) dos compósitos .....	64
<b>Tabela 12</b> - Coeficiente de expansão térmica dos compósitos .....	65

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Detalhe da nanocelulose nanofibrilada e da celulose nanocristalinas: estrutura da celulose (a); regiões das moléculas de celulose; celulose nanocristalina (c) (adaptado de MOON <i>et al.</i> , 2011).....	19
<b>Figura 2</b> - Representação esquemática da parede celular onde se encontram as fibrilas de celulose (adaptado de ZIMMERMANN <i>et al.</i> , 2004).....	20
<b>Figura 3</b> - Micrografia de transmissão da CNC obtida a partir de fibras de ramie (a) e aspecto visual da suspensão de CNC (b) (adaptada de DUFRESNE, 2013).....	22
<b>Figura 4</b> - Micrografia de transmissão da CNF obtida por fibrilação mecânica (a) e aspecto visual do gel de CNF (b) (adaptada de DUFRESNE, 2013).....	23
<b>Figura 5</b> - Moinho micronizador (adaptada de LAVOINE <i>et al.</i> , 2012).....	24
<b>Figura 6</b> - Celulose bacteriana: <i>Acetobacter xylinus</i> (a); FEG-SEM da NCB (b) e produção da NCB (c) (adaptada de SHI <i>et al.</i> , 2014).....	25
<b>Figura 7</b> - Micrografia da CNF após secagem: em estufa (520X) (a); por liofilização (100X) (b); por <i>spray drying</i> (5000X) (c); e secagem supercrítica (500X) (d) (adaptada de PENG <i>et al.</i> , 2013).....	27
<b>Figura 8</b> - Mecanismo de reticulação da resina poliéster (adaptada de STRONG, 1996).....	31
<b>Figura 9</b> - Celulose de origem: <i>Pinus</i> sp. (a) e <i>Eucalyptus</i> sp. (b).....	33
<b>Figura 10</b> - Montagem do sistema de micronização com bomba de recirculação (a) e detalhe da área de moagem (b).....	34
<b>Figura 11</b> - Gel de CNF 3% (m/m) obtido após 4 h de moagem.....	35
<b>Figura 12</b> - Diagrama de fase do dióxido de carbono (adaptada de HUNTER, 2015).....	36
<b>Figura 13</b> - Amostras de espumas de nanocelulose obtidas por extração supercrítica: CNF-P (a) e CNF-E (b).....	36
<b>Figura 14</b> - Agitação mecânica da resina poliéster/CNF.....	37
<b>Figura 15</b> - Poliéster/CNF-P (a) e Poliéster/CNF-E (b) após remoção das bolhas na estufa a vácuo.....	37
<b>Figura 16</b> - Moldagem dos compósitos CNF-E-0,5%.....	38
<b>Figura 17</b> - Modelo do <i>clamp single cantilever</i> utilizado para ensaio (Adaptado de STARK, 2013).....	42
<b>Figura 18</b> - Espectros FTIR das celuloses de <i>Pinus</i> sp. e <i>Eucalyptus</i> sp. e das CNF-P e CNF-E obtidas.....	46
<b>Figura 19</b> - Análise termogravimétrica das celuloses de <i>Pinus</i> sp. e de <i>Eucalyptus</i> sp. e das CNFs obtidas (a) e primeira derivada da perda de massa (b).....	48
<b>Figura 20</b> - Espectro DRX das celuloses de <i>Eucalyptus</i> sp. e de <i>Pinus</i> sp., e das CNF-P e CNF-E.....	50
<b>Figura 21</b> - Micrografias da celulose de <i>Pinus</i> sp. (a) e <i>Eucalyptus</i> sp. (b), e da CNF-P (c) e CNF-E (d).....	52
<b>Figura 22</b> - Absorção de água dos compósitos.....	54
<b>Figura 23</b> - Módulo de armazenamento ( $E'$ ) dos compósitos CNF-P e CNF-E.....	56
<b>Figura 24</b> - Módulo de perda ( $E''$ ) dos compósitos CNF-P e CNF-E.....	59
<b>Figura 25</b> - Curvas de amortecimento ( $\tan \delta$ ) dos compósitos CNF-P e CNF-E.....	60
<b>Figura 26</b> - Efeito da frequência no módulo de armazenamento (a) e amortecimento (b) do compósito CNF-E-1%.....	63
<b>Figura 27</b> - Variação do CET dos compósitos com a temperatura.....	67
<b>Figura 28</b> - Micrografias dos compósitos obtidos: CNF-P-0,5% (a); CNF-P-1% (b); CNF-P-2% (c); CNF-E-0,5% (d); CNF-E-1% (e); CNF-E-2% (f).....	68

## SIGLAS, TERMOS E ABREVIACOES

A	– fator de adesão
a	– volume de tiosulfato de sódio consumido
$\alpha$	– coeficiente de expansão linear
ASTM	– American Society for Testing and Materials
ATR	– refletância total atenuada
b	– volume de tiosulfato de sódio consumido
C	– coeficiente de efetividade
CB	– celulose bacteriana (ou microbiana)
CET	– coeficiente de expansão térmica
CMF	– celulose microfibrilada
CNC	– celulose nanocristalina
CNF	– celulose nanofibrilada
CNF-E	– celulose nanofibrilada de <i>Eucalyptus</i> sp.
CNF-P	– celulose nanofibrilada de <i>Pinus</i> sp.
CrI	– ndice de cristalinidade
DMA	– dimetilanelina
DMTA	– análise térmica dinâmico-mecânica
DRX	– difraco de raios-X
$\Delta L$	– variao de comprimento
$\Delta T$	– variao de temperatura
$E'$	– módulo de armazenamento
$E'_g$	– módulo de armazenamento na região vítrea
$E'_r$	– módulo de armazenamento na região elastomérica
$E''$	– módulo de perda

$E_a$	– energia de ativação
EVA	– poli[(etileno)-co(acetato de vinila)]
$f_c$	– fator de correção
$f$	– frequência
FEG	– <i>field emission gun</i> (canhão de emissão de campo)
FTIR	– espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
$\Gamma$	– gama
Hz	– hertz
$I_{200}$	– intensidade do pico (200)
$I_{am}$	– intensidade do vale entre (110) e (200)
K	– número Kappa
$k$	– coeficiente de calibração
L/D	– razão de aspecto (comprimento/diâmetro)
m	– massa
MEV	– microscopia eletrônica de varredura
P-MEK	– peróxido de metiletilcetona
MFC	– celulose microfibrilada
N	– normalidade de solução
$p$	– volume de permanganato de potássio consumido
PVA	– poli(vinil álcool)
$\Phi$	– fração volumétrica
R	– constante universal dos gases ideais
Tan delta	– razão $E''/E'$
T	– temperatura
$T_g$	– temperatura de transição vítrea

TAPPI	– Technical Association of the Pulp and Paper Industry
TMA	– análise termomecânica
V	– volume
V <sub>f</sub>	– volume de filtrado
W	– massa

## RESUMO

A busca por materiais provenientes de matérias-primas renováveis e de baixo impacto ambiental é um dos campos que mais atrai pesquisadores na área da engenharia. A necessidade de substituir materiais oriundos de fontes não sustentáveis, tais como o petróleo, é o principal fator que motiva os estudos nessa área. Um dos materiais mais promissores nesse campo é a celulose, biomassa mais abundante no planeta. A celulose pode ser obtida de fontes naturais, mas também é descartada pelas indústrias moveleira e papelreira. É necessário dar um destino a esse resíduo, e a sua transformação em nanocelulose é uma das alternativas. A aplicação da nanocelulose em compósitos é muito visada, pois estes materiais podem oferecer uma série de vantagens: boas propriedades óticas e mecânicas, estabilidade dimensional e reciclabilidade. Assim, o presente estudo tem como objetivo obter celulose nanofibrilada (CNF) a partir de resíduos de celulose não branqueada de *Pinus* sp. (CNF-P) e de celulose branqueada de *Eucalyptus* sp. (CNF-E), e avaliar as propriedades físicas, térmicas e dinâmico-mecânicas dos compósitos CNF/resina poliéster. Os resíduos de celulose foram moídos em moinho Masuko MKCA 6-2 (3% m/v). Foi feita troca de solvente para álcool 96 °GL, e a suspensão foi seca em extrator supercrítico. As CNFs obtidas foram dispersas em resina poliéster utilizando agitação mecânica nas concentrações de 0,5%, 1% e 2%. Os compósitos foram preparados por *casting* de resina. Foi avaliada a composição química da polpa de celulose, e foi realizada caracterização da celulose de origem e das CNFs obtidas através de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, análise termogravimétrica, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura. Os compósitos foram avaliados quanto às suas propriedades físicas, dinâmico-mecânicas e termomecânicas. Foram obtidas nanofibras de celulose com diâmetro médio de 70-90 nm e densidade aproximada de 0,3 g/cm<sup>3</sup>. A celulose de *Pinus* sp. e a celulose de *Eucalyptus* sp. tiveram percentual de  $\alpha$ -celulose de 72,7% e 92,6%, respectivamente. A composição química das CNFs não foi alterada durante os processos de micronização e de secagem supercrítica. A cristalinidade das CNFs obtidas diminuiu após a moagem. A densidade dos compósitos não foi alterada. O compósito CNF-E-1% teve menor absorção de água, próxima aos valores da resina pura. O módulo de armazenamento dos compósitos foi mais elevado para o compósito CNF-E-2%. Na análise do módulo de perda, todos os compósitos dissiparam mais energia em relação à resina pura, evidenciando boa interação na interface fibra/matriz. A temperatura de transição vítrea não foi alterada significativamente. A energia de ativação na transição-alfa aumentou no compósito CNF-E-1%, indicando melhor interação na interface. O menor coeficiente de expansão térmica foi encontrado para o compósito CNF-E-1%, cujo valor foi 60% menor do que o da resina pura na temperatura de 130 °C. De modo geral, as fibras branqueadas de *Eucalyptus* sp. mostraram ser uma alternativa melhor e mais eficiente para obtenção de CNFs, possibilitando a obtenção de compósitos com melhores propriedades dinâmico e termomecânicas.

**Palavras-chave:** nanotecnologia, compósitos, nanocelulose, resina poliéster.

## ABSTRACT

The search for low-impact, renewable materials is a recent research topic. The need to substitute materials from non-renewable sources is one of the main motivations for such studies in this area. In this context, one of the most promising materials is cellulose, the most abundant biomass on Earth. Cellulose can be obtained from many natural sources, but it is also largely discarded by the paper and wood industry. As such, it is necessary to give these residues a proper destination, and the processing of cellulose waste into nanocellulose is one of the alternatives. The application of nanocellulose in composites is greatly studied, as these materials have many advantages, such as good optical and mechanical properties, weight reduction and recyclability. The present study aims to enable low-cost production of cellulose nanofibers (CNF) from *Pinus* sp. (CNF-P) and *Eucalyptus* sp. (CNF-E) cellulose waste, and to evaluate the physical, thermal and dynamic-mechanical properties of polyester resin/nanocellulose composites. Cellulose waste was ground in water (3% wt per volume) in a Masuko MKCA 6-2 grinder at 2,500 rpm until gel was formed. Solvent exchange steps to ethanol 96 °GL were performed, and the gel suspension was dried in a supercritical dryer, using carbon dioxide as supercritical fluid. The obtained nanofibers were dispersed in polyester resin in concentrations of 0.5, 1 and 2 wt%. The samples were prepared by resin casting into rubber silicone molds, and cured in situ at 25 °C for 24 h. Two post-curing steps were performed: 6 h at 80 °C and 2 h at 120 °C. The CNFs were evaluated on their chemical composition and density. Thermogravimetric analysis (TGA), infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and field emission gun scanning electron microscopy (FEG-SEM) were also performed. Composite samples were evaluated on their density and water absorption. The dynamic mechanical analysis (DMTA) of the composites was performed at different frequencies. Thermal mechanical analysis was used to evaluate the coefficient of thermal expansion of the composites. Low-density (approximately 0.3 g/cm<sup>3</sup>) CNFs with a mean diameter of 70-90 nm were successfully obtained. The chemical composition of the cellulose waste revealed that both have a high initial cellulose content of 72.7 % for unbleached *Pinus* sp. and 92.6% for bleached *Eucalyptus* sp. The overall chemical composition of the original cellulose and the obtained CNFs evaluated by FTIR was not changed. CNFs were less thermally stable than the cellulose waste. The crystallinity index of CNFs reduced after grinding. Density of the composites was not altered. Water absorption tests revealed that the CNF-E-1% composite had the lowest values, close to that of the neat resin. The storage modulus obtained by DMTA was the highest for CNF-E-2%. Loss modulus was higher for all composites in comparison with the neat resin, evidencing interactions in the fiber/matrix interface. Glass transition temperature was not significantly altered. The activation energy of the alpha transition was the highest for CNF-E-1%, which may denote better interaction at the fiber/matrix interface. The lowest thermal expansion values were found for CNF-E composites, and the CNF-E-1% composite had a CTE 60% lower than neat resin at 130 °C. Overall, bleached *Eucalyptus* sp. was found to be a more efficient source of CNFs in this study, yielding the best dynamic mechanical and thermal properties.

**Keywords:** nanotechnology, composites, nanocellulose, polyester resin.

## 1 INTRODUÇÃO

A busca por matérias-primas alternativas é crescente em virtude da preocupação com o meio ambiente. Faz-se necessário, portanto, desenvolver novos materiais capazes de substituir aqueles já existentes por produtos de menor impacto ambiental e com propriedades semelhantes às das dos materiais já utilizados atualmente (ALEMDAR & SAIM, 2008; CHERIAN *et al.*, 2011). Nesse contexto, materiais em escala nanométrica, como as nanofibras de celulose, podem ser uma alternativa viável devido a suas propriedades mecânicas e alta cristalinidade, além de serem provenientes de fontes naturais e renováveis tais como a madeira, por exemplo (KAUSHIK *et al.*, 2010; CHERIAN *et al.*, 2011).

A nanocelulose pode ser obtida de diversas maneiras, tais como por hidrólise ácida e por síntese bacteriana. No entanto, estes processos são dispendiosos e têm baixo rendimento. Recentemente, os processos mecânicos de extração da nanocelulose de madeiras e resíduos de celulose industrial vêm ganhando destaque por serem processos que, na maioria das vezes, não exigem que a matéria-prima seja previamente tratada, o que reduz os custos com insumos (JONOBI *et al.*, 2012). Atualmente, as aplicações da nanocelulose compreendem, principalmente, a obtenção de materiais hidrofóbicos para absorção de óleos, filmes com boas propriedades ópticas e papéis mais resistentes. Há ainda aplicações em desenvolvimento, como a produção de tecidos artificiais a partir de celulose bacteriana para recuperação de pacientes com cicatrizes ou queimaduras (CHERIAN *et al.*, 2011; KLEMM *et al.*, 2011; KORHONEN *et al.*, 2011; NIMESKERN *et al.*, 2013).

Um dos principais desafios nessa área é a obtenção da nanocelulose em sua forma seca sem aglomeração das partículas. O fenômeno de aglomeração na celulose é muito comum devido à quantidade de ligações de hidrogênio, que ao serem submetidas à secagem ao ar formam uma rede muito resistente e quase impossível de ser quebrada (PENG *et al.*, 2013). Outro desafio a ser enfrentado é obter a dispersão das partículas em matrizes poliméricas apolares. Nesse contexto, ainda são poucos os estudos na área de compósitos, especialmente quando o polímero seja uma resina termorrígida (CHIRAYIL *et al.*, 2014a).

Até o momento, a literatura não tem relatado estudos que comparam a obtenção de nanofibras de diferentes fontes, na forma de resíduos, e que consideram apenas o processo mecânico (sem qualquer tratamento adicional) e secagem supercrítica, fato que consistiu na motivação para o presente estudo

## 2 OBJETIVOS

Obter nanofibras de celulose a partir de resíduos industriais de celulose não branqueada de *Pinus* sp. e de celulose branqueada de *Eucalyptus* sp., e estudar a incorporação das nanofibras obtidas em resina poliéster.

### 2.1 Objetivos Específicos

- Obter nanofibras de celulose a partir de resíduos de polpa não branqueada de *Pinus* sp. e de polpa branqueada de *Eucalyptus* sp. através de um processo mecânico de micronização;
- Caracterizar a morfologia, propriedades térmicas, químicas e físicas das nanofibras obtidas;
- Obter compósitos reforçados por nanofibras de *Pinus* sp. e *Eucalyptus* sp.;
- Determinar as propriedades físicas dos compósitos;
- Avaliar a influência da adição de nanofibras obtidas a partir de *Pinus* sp. e *Eucalyptus* sp. nas propriedades físicas, dinâmico-mecânicas e termomecânicas dos compósitos.

## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 Celulose

No ano de 2009 a indústria de celulose no Brasil gerou US\$ 5 bilhões em exportações, com 220 empresas atuando em 450 municípios, localizados em 17 estados do país, fazendo com que o Brasil seja o quarto maior produtor de celulose do mundo (VERACELL, 2014). Existem no país mais de 2,7 milhões de hectares de área florestal certificada para exploração (BRACELPA, 2014; VERACELL, 2014). Em janeiro e fevereiro de 2014, por exemplo, a produção de polpa da indústria papelreira alcançou a média de, aproximadamente, 2,53 milhões de toneladas, sendo 2,136 milhões de toneladas de celulose de fibra curta (*hardwood* ou folhosas) e 310.000 de toneladas de celulose de fibra longa (*softwood* ou coníferas) (BRACELPA, 2014).

A celulose industrial pode ser produzida a partir das madeiras de *Eucalyptus* sp. e de *Pinus* sp. pelo processo de polpação Kraft. Esse processo consiste na transformação da matéria-prima moída da madeira em polpa contendo celulose quase purapor tratamento com uma mistura de hipoclorito de sódio e hidróxido de sódio, que quebra as ligações que unem a lignina à celulose (BIERMANN, 1996).

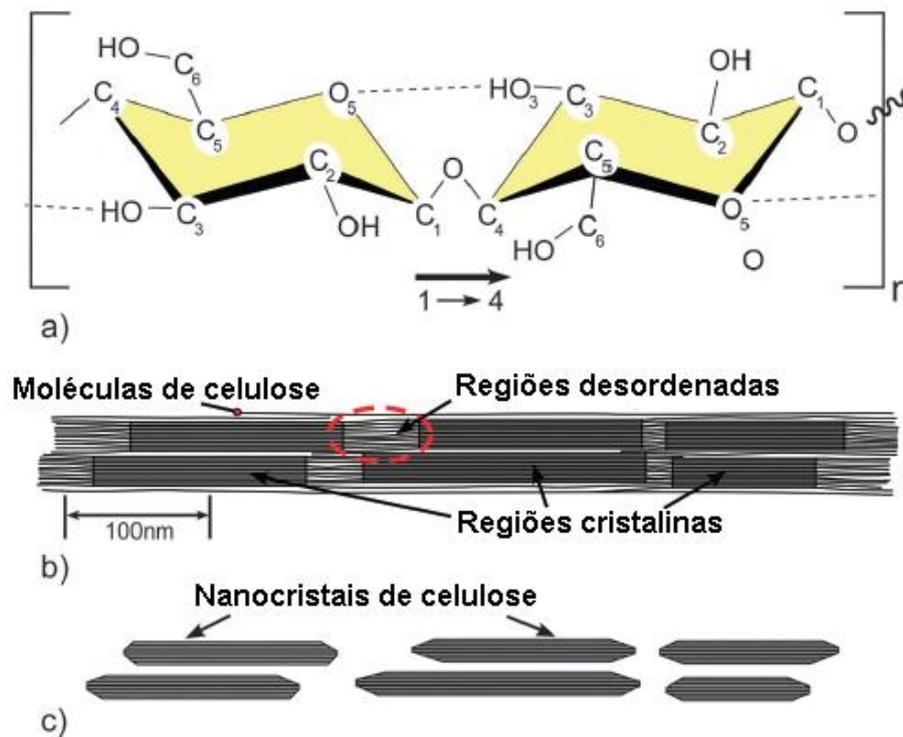
As celuloses obtidas de *Pinus* sp. e de *Eucalyptus* sp. têm características diferentes entre si. O eucalipto tem estrutura mais rígida, com fibras curtas de aproximadamente 0,5 a 1 mm de comprimento. As traqueídes de *Pinus* sp., no entanto, são mais longas, cujo comprimento varia de 3 a 6 mm, sendo que essa característica proporciona elevada resistência mecânica aos papéis obtidos a partir de celulose de *Pinus* sp. (BASSA *et al.*, 2007; STELTE & SANADI, 2009).

As celuloses obtidas dessas fontes também diferem quanto ao seu comportamento durante a obtenção de nanocelulose. A celulose de *Pinus* sp., por exemplo, é fibrilada mais facilmente do que as fibras de eucalipto. Além disso, as propriedades mecânicas de filmes obtidos da nanocelulose de *Pinus* sp. são superiores as dos filmes obtidos da nanocelulose de *Eucalyptus* sp., devido ao maior comprimento das fibras na primeira delas (BESBES *et al.*, 2011).

### 3.2 Estrutura da celulose

A celulose (Figura 1) é um polímero natural cujo monômero é composto por dois anéis anidroglicose unidos por ligações  $\beta$ -1,4-D-glicosídicas, com cadeias poliméricas unidas principalmente por ligações de hidrogênio, formando estruturas chamadas microfibrilas (CHEN *et al.*, 2011; MOON *et al.*, 2011). É o biopolímero mais abundante no planeta, compondo aproximadamente 40% da biomassa das plantas (CHEN *et al.*, 2011). Estima-se que haja no mundo aproximadamente  $7,5 \times 10^{10}$  toneladas dessa biomassa (JIA *et al.*, 2014).

Na estrutura da celulose, as ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila e o oxigênio dos anéis adjacentes das moléculas de celulose estabilizam a ligação das mesmas, resultando em uma configuração linear das moléculas. Durante a biossíntese, as ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila e os oxigênios das moléculas adjacentes promovem o empilhamento paralelo de múltiplas cadeias de celulose, formando fibrilas elementares que se agregam e originam microfibrilas maiores. Dessa forma, as redes de ligações intra e intermoleculares fazem da celulose um polímero relativamente estável, e também dá às fibrilas rigidez na direção axial (MOON *et al.*, 2011).



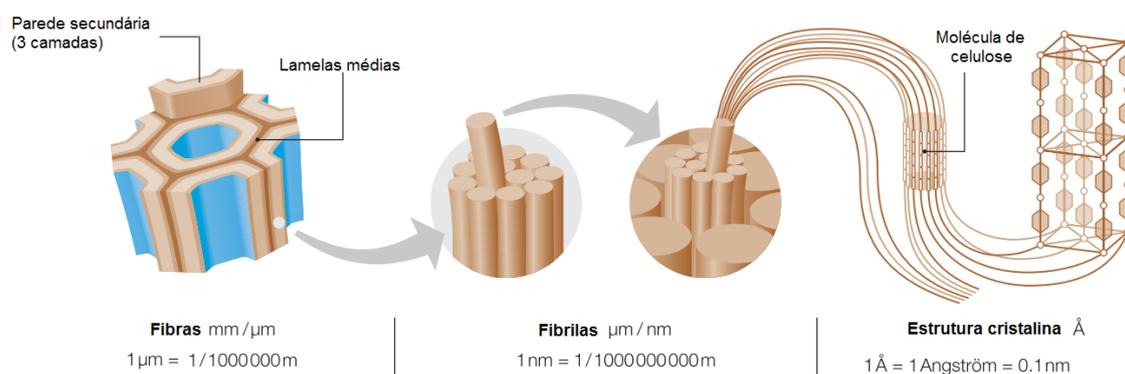
**Figura 1** - Detalhe da nanocelulose nanofibrilada e da celulose nanocristalina: estrutura da celulose (a); regiões das moléculas de celulose; celulose nanocristalina (c) (adaptado de MOON *et al.*, 2011).

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Existem quatro diferentes polimorfos de celulose: celulose I, II, III e IV. A celulose I é aquela encontrada na natureza e possui dois alomorfos: I $\alpha$  (estrutura triclnica) e I $\beta$  (estrutura monoclnica), que coexistem em diferentes proporções dependendo da fonte de celulose. A celulose I $\alpha$  é comum em algas e bactérias, enquanto a celulose I $\beta$  é encontrada em sua maior parte na parede celular das plantas e em tunicados (MOON *et al.*, 2011).

A celulose II é a celulose regenerada, obtida a partir da mercerização com hidróxido de sódio. É a forma mais estável e cristalina conhecida. As celulosas III1 e III2 são obtidas a partir do tratamento das celulosas I e II com amônia. A celulose IV é produzida a partir da modificação da celulose III. Atualmente, a principal forma de nanocelulose é a celulose I, semicristalina e obtida de fontes naturais (ABDUL KHALIL *et al.*, 2014; LAVOINE *et al.*, 2012).

A celulose é organizada de maneira hierárquica dentro das plantas lignocelulósicas. Compreendendo a estrutura da parede celular têm-se duas estruturas menores: a parede primária e mais externa, e a parede secundária, dividida em três camadas. É na segunda camada que se encontram as microfibrilas, com unidades de celulose unidas por uma matriz de hemicelulose e lignina (DUFRESNE, 2013; ABDUL KHALIL *et al.*, 2014). A Figura 2 apresenta a representação esquemática da celulose nas fibras.



**Figura 2** - Representação esquemática da parede celular onde se encontram as fibrilas de celulose (adaptado de ZIMMERMANN *et al.*, 2004).

As moléculas de celulose são unidas por biomassa (hemicelulose e lignina) em unidades maiores chamadas de fibrilas elementares, que contêm aproximadamente 36 moléculas de celulose. Essas fibrilas são empacotadas em unidades maiores, chamadas de microfibrilas de celulose, cujo diâmetro fica em torno de 20 a 50 nm, tendo as fibrilas elementares diâmetro de 5 nm. As microfibrilas de celulose compreendem regiões amorfas e

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

cristalinas, estabilizadas por uma complexa rede de ligações de hidrogênio (LAVOINE *et al.*, 2012).

O grau de polimerização da celulose é de, aproximadamente, 10.000 (KAUSHIK & SINGH, 2011). Cada monômero tem três grupos hidroxila, cuja habilidade para formar ligações de hidrogênio tem um papel importante nas suas propriedades físicas – por isso, são extremamente hidrofílicas. A celulose é resistente a soluções alcalinas e é relativamente resistente a agentes oxidantes (JOHN & THOMAS, 2008; GROPPER *et al.*, 2009).

A celulose também possui uma alta razão de aspecto (L/D) – 1 µm em comprimento e 4 nm de diâmetro – e uma densidade de 1.580 kg/m<sup>3</sup>. Seu módulo de elasticidade é de, aproximadamente, 25 GPa (DALMAS *et al.*, 2006; TANAKA *et al.*, 2012). Há um crescente interesse na utilização da celulose em compósitos, principalmente na área da nanotecnologia. As fibras de celulose são altamente cristalinas e têm propriedades mecânicas específicas satisfatórias, podendo ser utilizadas até mesmo na produção de filmes transparentes para componentes eletrônicos (ABDUL KHALIL *et al.*, 2012).

### 3.3 Nanocelulose

Entende-se como nanocelulose a parte dos materiais lignocelulósicos que compreende a celulose cristalina e a celulose amorfa, com pelo menos uma dimensão na escala nanométrica – *i.e.* menor ou igual a 100 nm. Em virtude disso, diversos são os nomes que a literatura fornece para os diferentes tipos de nanocelulose, dependendo da sua razão de aspecto e da composição cristalina e amorfa. A literatura traz três tipos principais de nanocelulose: celulose nanofibrilada, celulose nanocristalina e celulose bacteriana ou microbiana (KLEMM *et al.*, 2011). As pesquisas que compreendem a extração e a utilização da nanocelulose vêm ganhando importância. Em 1983, foi realizada uma das primeiras extrações de celulose nanofibrilada a partir de madeira, utilizando a homogeneização de alta pressão (ABDUL KHALIL *et al.*, 2014).

#### 3.3.1 Celulose nanocristalina (CNC)

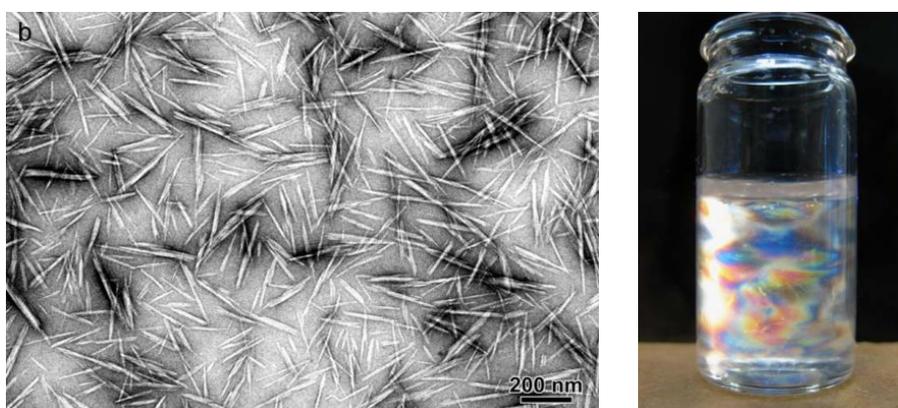
A celulose nanocristalina (CNC), também chamada na literatura de nanocristais de celulose, cristalitos, *whiskers* e *nanorods*, apresenta-se geralmente na forma de cristais com diâmetro de 5 nm a 70 nm. Seu comprimento varia de 100 nm a 250 nm quando a origem são

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

plantas lignocelulósicas, e de 100 nm a vários micrômetros quando as fontes são bactérias, algas e animais marinhos. As propriedades da CNC dependem do material de origem. Nanocristais de celulose oriundos da madeira, algodão e da celulose microcristalina comercial (Avicel ®) possuem alta cristalinidade (90%) e tamanho relativamente uniforme, com diâmetro entre 5-10 nm e comprimento até 300 nm. Já os nanocristais obtidos de bactérias, algas e tunicados são mais polidispersos, com diâmetro de 5 – 60 nm e comprimento que varia desde 100 nm até vários micrômetros (KLEMM *et al.*, 2011).

Um dos principais métodos de obtenção da CNC é a hidrólise ácida. É um processo químico do tipo *top-down*, que consiste na quebra das regiões amorfas da estrutura cristalina da celulose. O processo se inicia com a remoção dos polissacarídeos ligados à superfície das fibrilas e segue com a clivagem e destruição das regiões amorfas, restando a maior parte dos nanocristais de celulose (LAVOINE *et al.*, 2012; KARGARZADEH *et al.*, 2015). A celulose nanocristalina obtida por este método apresenta-se geralmente como uma suspensão homogênea visível a olho nu e, quando exposta à luz polarizada, exibe birrefringência, característica da fase cristalina, como mostra a Figura 3 (adaptada de DUFRESNE, 2013).



**Figura 3** - Micrografia de transmissão da CNC obtida a partir de fibras de ramie (a) e aspecto visual da suspensão de CNC (b) (adaptada de DUFRESNE, 2013).

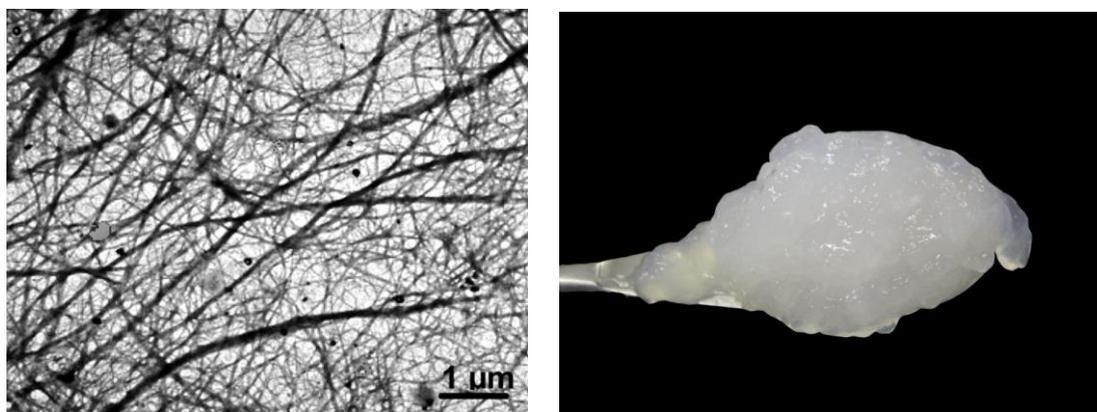
#### 3.3.2 Celulose nanofibrilada (CNF)

A celulose nanofibrilada (CNF), também chamada na literatura de nanofibras, microfibras, celulose nanofibrilar e celulose microfibrilar, consiste em nanofibras de celulose longas, flexíveis e emaranhadas, com diâmetro variando entre 1 e 100 nm, e comprimento na escala micrométrica. Seu aspecto visual é o de um gel viscoso, de coloração esbranquiçada

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

(KLEMM *et al.*, 2011; ABDUL KHALIL *et al.*, 2014). A micrografia e o aspecto da CNF são apresentados na Figura 4 (DUFRESNE, 2013).



**Figura 4** - Micrografia de transmissão da CNF obtida por fibrilação mecânica (a) e aspecto visual do gel de CNF (b) (adaptada de DUFRESNE, 2013).

Ao contrário da CNC, a CNF possui regiões cristalinas e amorfas e sua morfologia se assemelha a uma rede de fibras. Por isso, sua razão de aspecto é geralmente alta, devido ao diâmetro reduzido e ao maior comprimento das fibras, na ordem micrométrica. Devido tanto a essa característica quanto a sua morfologia, a CNF consegue formar uma rede de fibras muito rígida (LAVOINE *et al.*, 2012). Os métodos mais comuns de obtenção da celulose nanofibrilada são os que envolvem desintegração mecânica da fibra, tais como homogeneização de alta pressão/alto cisalhamento, explosão a vapor e micronização (LAVOINE *et al.*, 2012).

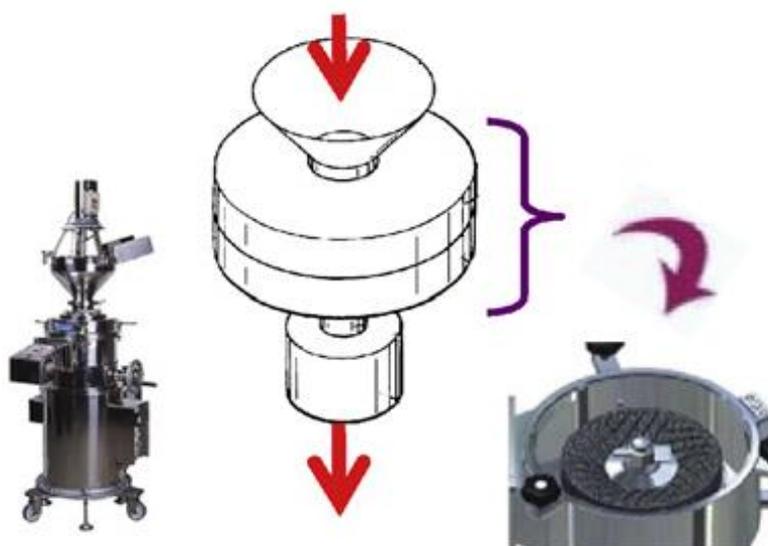
Kaushik & Singh (2011) extraíram nanofibras de celulose da palha de trigo utilizando o processo de explosão a vapor, que consiste na vaporização em alta pressão seguida de descompressão rápida. Ao saturar o material seco com vapor de água à elevada pressão e temperatura e liberar a pressão abruptamente, a evaporação da água do material exerce uma força termomecânica, causando a ruptura do material. Entretanto, para extrair a celulose da palha de trigo por esse método, os autores realizaram pré-tratamentos da biomassa com hidróxido de sódio, branqueamento com peróxido de hidrogênio e um último tratamento com ácido sulfúrico. Além disso, os autores também utilizaram a técnica de homogeneização de alto cisalhamento, cuja ação quebra ainda mais as fibras em fibrilas menores, liberando-as dos aglomerados e facilitando a produção de nanofibras de celulose (KAUSHIK & SINGH,

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

2011). Embora essa seja uma maneira de produzir CNF, a quantidade de etapas utilizadas, bem como todos os pré-tratamentos empregados, encarece o processo.

A celulose nanofibrilada também pode ser obtida por processos mecânicos como a micronização. Nesse processo, a polpa passa por um moinho que consiste em duas pedras (Figura 5), uma estática e uma fixa. As forças centrípetas fazem com que a polpa de celulose passe por uma fenda entre as pedras, que é ajustada de forma a ocorrer contato, ocasionando assim a fibrilação da polpa (YOUSEFI *et al.*, 2013).



**Figura 5** - Moinho micronizador (adaptada de LAVOINE *et al.*, 2012).

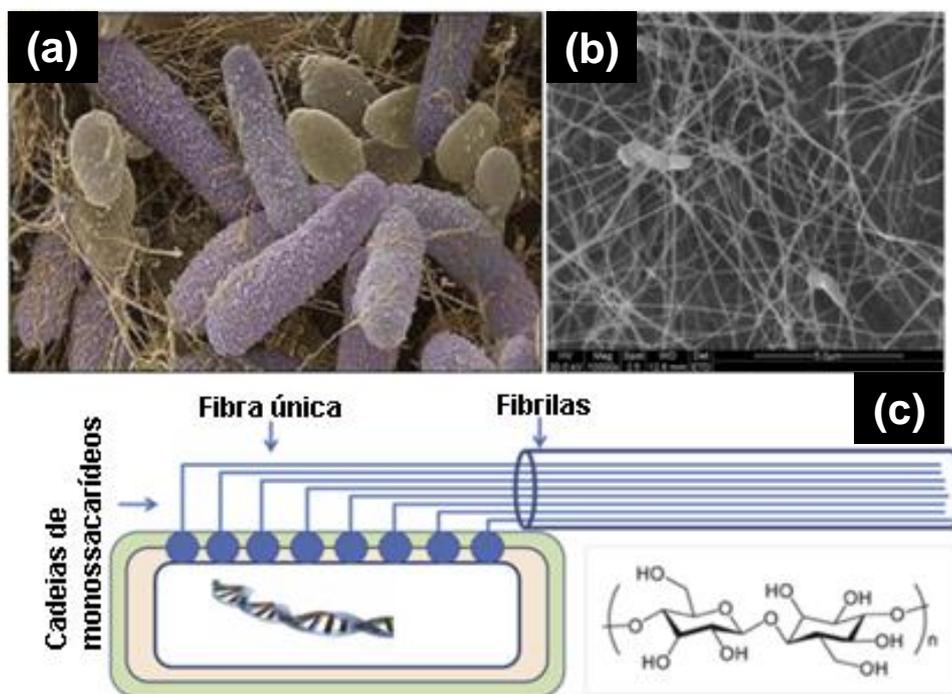
Jonoobi *et al.* (2012) desenvolveram um processo de micronização de polpa de celulose oriunda de resíduos da indústria de papel através do qual pode-se obter fibras emaranhadas em escala nanométrica sem a necessidade de pré-tratamentos químicos ou enzimáticos, sendo assim um processo economicamente viável para a obtenção de CNF.

As principais aplicações da CNF envolvem a produção de papéis mais resistentes, filmes com boas propriedades ópticas (transparência) e aerogéis, bem como sua utilização como reforço em compósitos de matriz polimérica, a fim de buscar melhorar o desempenho mecânico dos materiais (KLEMM *et al.*, 2011; LAVOINE *et al.*, 2012).

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.3.3 Nanocelulose microbiana ou bacteriana (NCB)

A celulose bacteriana ou microbiana (NCB), produzida por microrganismos do gênero *Gluconacetobacter*, sendo mais utilizado o microrganismo *Gluconacetobacter xylinus* (*Acetobacter xylinus*). O processo de produção da NCB é classificado como *bottom-up*, pois a celulose, nesse caso, é sintetizada a partir de pequenas unidades, formando as fibrilas na escala nanométrica (FU *et al.*, 2013; LIN *et al.*, 2014). O cultivo é feito em meio abundante em glicose, sob condições aeróbias e com temperatura controlada (KLEMM *et al.*, 2011; AHREM *et al.*, 2014). Durante a biossíntese, as cadeias de glicose produzidas são perfiladas pelos poros que compõem a parede celular do microrganismo. A combinação dessas cadeias origina estruturas fibrilares, que se agregam formando uma rede de nanofibras cujo diâmetro compreende uma faixa entre 20-100 nm (LIN & DUFRESNE, 2014; SHI *et al.*, 2014), conforme esquema da Figura 6.



**Figura 6** - Celulose bacteriana: *Acetobacter xylinus* (a); FEG-SEM da NCB (b) e produção da NCB (c) (adaptada de SHI *et al.*, 2014).

As principais aplicações da NCB compreendem o segmento de biomateriais, tais como curativos para recuperação de tecidos, enxertos vasculares e implantes cartilagosos (KLEMM *et al.*, 2011; AHREM *et al.*, 2014, NIMESKERN *et al.*, 2013, MORITZ *et al.*,

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

2014). Na área de compósitos poliméricos, as aplicações da NCB são limitadas, devido ao alto custo e ao baixo rendimento da produção de, aproximadamente, 0,38 g/L.h (LIN & DUFRESNE, 2014).

#### 3.3.4 Secagem da nanocelulose

Um dos principais recentes desafios quando se trabalha com nanocelulose em compósitos é dispersar as fibras na matriz polimérica, pois a maioria dos polímeros são essencialmente hidrofóbicos, ao passo que a nanocelulose, devido as suas ligações de hidrogênio e grupos hidroxila, é hidrofílica. Isso pode gerar aglomerados de partículas de reforço na matriz polimérica, o que prejudica o desempenho mecânico dos compósitos (HIETALA *et al.*, 2013; ASHORI *et al.*, 2014). Assim, é necessário efetuar-se a secagem da nanocelulose para utilização em compósitos.

O método mais simples é a secagem das nanofibras ao ar ou em estufa formando folhas ou mantas que podem ser posteriormente impregnadas por resinas e outros polímeros (HU *et al.*, 2009). Porém, as fibras nesse estado sofrem um processo chamado de *hornification* - que pode ser traduzido como “hornificação” (MARTINO, 2011) - fenômeno no qual há a aglomeração irreversível das fibrilas. Essa aglomeração ocorre durante a secagem da celulose, cujas fibrilas formam um grande número de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila adjacentes das nanofibras. O resultado é um material resistente que não pode ser disperso nem mesmo em água e que perde suas dimensões nanométricas (EYHOLZER *et al.*, 2010). Por isso, uma das principais maneiras de evitar a hornificação é utilizar métodos alternativos para eliminar a água das suspensões, sendo os principais: liofilização, *spray-drying* e secagem ou extração supercrítica (PAKOWSKI, 2007; PENG *et al.*, 2013).

No processo de liofilização, a amostra é primeiramente congelada até a formação de núcleos de cristais de gelo, separando a maior parte da água. Durante o primeiro processo de secagem, a água é removida por sublimação por meio da redução da pressão até um valor abaixo da pressão de vapor do gelo. Na segunda etapa, o restante da água é removido à alta temperatura e baixa pressão (KASPER & FRIESS, 2011). Nesse processo, a nanocelulose é obtida em forma de partículas lamelares e, embora o processo mantenha algumas partículas na escala nanométrica, parte da nanocelulose sofre aglomeração durante a formação dos cristais de gelo e posteriormente durante a sublimação devido à interação entre as fibrilas e as

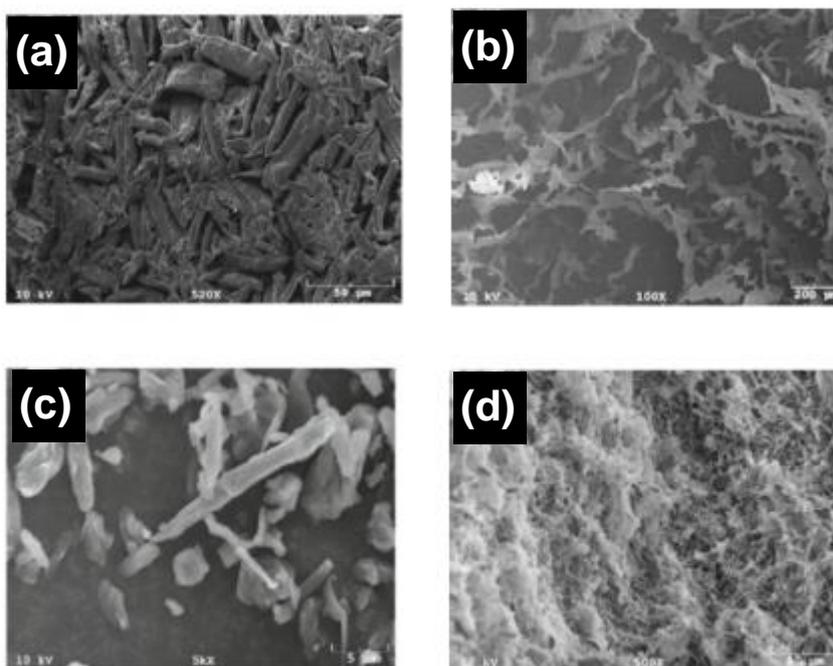
### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

ligações de hidrogênio das mesmas (BECK *et al.*, 2012; PENG *et al.*, 2012; PENG *et al.*, 2013).

No processo de secagem por *spray*, a suspensão é seca via atomização em contato com ar quente. A suspensão passa por um bocal e forma um filme. Ao aplicar uma corrente de ar quente no filme, a transferência de momento entre o ar a suspensão quebra o filme em partículas menores, que podem ter dezenas de micrômetros. Um ciclone é então utilizado para secar as partículas e formar um pó fino. Apesar de ser um processo de baixo custo, a nanocelulose obtida não se encontra na escala nanométrica, pois pode ocorrer aglomeração das fibrilas em partículas micrométricas (PENG *et al.*, 2012).

Por fim, há o processo de secagem supercrítica, que consiste na extração do solvente de interesse utilizando outro fluido miscível no estado supercrítico – geralmente dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). No caso das suspensões de nanocelulose é necessário fazer uma troca de solvente de água para outro miscível com CO<sub>2</sub>; etanol ou acetona. Esse é um processo dispendioso devido à longa etapa de troca de solvente e ao consumo de energia para realizar a extração com fluido supercrítico. Entretanto, é um dos únicos processos em que é formada uma rede de fibrilas que, em sua maioria, mantém as dimensões nanométricas (PENG *et al.*, 2012; PENG *et al.*, 2013). A Figura 7 mostra a morfologia da CNF obtida a partir dos processos de secagem ao ar, liofilização, *spray drying* e secagem supercrítica.



**Figura 7** - Micrografia da CNF após secagem: em estufa (520X) (a); por liofilização (100X) (b); por *spray drying* (5000X) (c); e secagem supercrítica (500X) (d) (adaptada de PENG *et al.*, 2013).

### 3.4 Compósitos e nanocompósitos

De modo geral, os materiais compósitos consistem em uma matriz (fase contínua) na qual o reforço (fase dispersa) é distribuído de maneira ordenada ou aleatória. Devido às características heterogêneas dos materiais constituintes dos compósitos, o desempenho mecânico depende da orientação do material, da dispersão do reforço na matriz e das propriedades individuais dos materiais utilizados (BONFOH *et al.*, 2014). Fibras de carbono, aramida, vidro e polietileno de alto módulo de elasticidade são algumas das fibras mais comuns em materiais compósitos devido ao seu elevado desempenho mecânico (MISNON *et al.*, 2014). A maior parte da aplicação dos compósitos está nas indústrias automobilística e aeronáutica (PIHTILI, 2009).

Os nanocompósitos são uma classe relativamente nova de materiais constituídos por duas fases, nos quais pelo menos uma delas deve ter pelo menos uma dimensão na ordem nanométrica (1-100 nm) (ABDUL KHALIL *et al.*, 2012). As vantagens dos nanocompósitos poliméricos compreendem a melhoria nas propriedades mecânicas e térmicas obtidas com baixos teores de reforço graças à elevada área superficial específica dos reforços utilizados (POTTS *et al.*, 2011; HU *et al.*, 2014).

Dentre os nanocompósitos mais abordados pela literatura estão os compósitos de grafeno, nanotubos de carbono e argilas, além de partículas de TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e silicatos (AL-TURAIF, 2013; MAISANABA *et al.*, 2015; MITTAL *et al.*, 2015). Entretanto, a busca atual é por materiais alternativos. Nesse contexto, as nanofibras de celulose vêm mostrando ser uma alternativa viável (KAUSHIK *et al.*, 2010).

A produção de compósitos reforçados por nanocelulose vem sendo cada vez mais estudada. Além da alta cristalinidade e da alta rigidez, a nanocelulose em forma de *whiskers* tem alto módulo de Young (aproximadamente 100-130 GPa) (DUFRESNE, 2013). Frone *et al.* (2013) utilizaram nanofibras de celulose, obtidas da celulose comercial microcristalina pelo processo de hidrólise ácida, em compósitos com matriz de (poli)ácido lático (PLA). Os autores observaram que a cristalinidade aumentou nos compósitos com nanocelulose em relação à matriz pura.

Visakh *et al.* (2012) produziram compósitos de borracha natural reforçados com *nanowhiskers* de celulose. Os melhores resultados encontrados pelos autores para a resistência à tração foram para os compósitos reforçados com 10% (m/m) de *nanowhiskers*, com uma resistência à tração 88% superior a da borracha pura.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

Na área dos compósitos termorrígidos, alguns estudos foram realizados com resinas epóxi. Lu *et al.* (2008) estudaram a modificação da superfície da celulose microfibrilada (CMF) com agentes de acoplamento (silanos e titanatos) para aplicação em resina epóxi. O tratamento da CMF com aminopropiltrimetoxisilano aumentou o módulo de armazenamento na região elastomérica de 10 para 65 MPa. O módulo de armazenamento tem relação com a rigidez do compósito e com a restrição da mobilidade molecular imposta pelo reforço.

Al-Turaif *et al.* (2013) avaliou a influência das nanofibras de celulose nas propriedades da resina epóxi. Uma quantidade de reforço de 0,1% (m/m) aumentou o módulo de Young da resina de 200 MPa para 400 MPa. Os autores ainda estudaram a cinética de formação de filmes da resina epóxi e concluíram que há uma quantidade ótima de CNF que pode ser adicionada para que os filmes sejam formados de maneira rápida e uniforme, e que qualquer teor mais elevado de nanopartículas pode levar à aglomeração das mesmas, prejudicando o desempenho mecânico dos compósitos.

São poucos os trabalhos que estudaram a adição de nanocelulose em resina poliéster. Chirayil *et al.* (2014a) estudaram a adição de nanocelulose obtida por hidrólise ácida das fibras de *Helicteres isora*, uma planta encontrada na Índia. A adição de 0,5% (m/m) de nanocelulose aumentou a temperatura de transição vítrea dos compósitos em 10 °C, além de melhorar em 49% as propriedades mecânicas em tração dos materiais obtidos em relação à resina pura. Em estudos anteriores, os autores descobriram que essas fibras exibiram uma cristalinidade alta (90%), com alta razão de aspecto e grande área superficial. Dessa forma, pode-se utilizar um baixo percentual em massa de nanocelulose para obter boas propriedades mecânicas (CHIRAYIL *et al.*, 2014b).

Kargarzadeh *et al.* (2015) avaliaram as propriedades dinâmico-mecânicas de compósitos poliéster/CNC. Segundo os autores, a adição de CNC à resina poliéster aumentou a dureza dos compósitos em 96% em comparação com a resina pura, e o módulo de armazenamento dos compósitos aumentou em 22% em relação à resina com a adição de apenas 2% de CNC.

#### 3.5 Resina poliéster

As matrizes termorrígidas têm papel importante na indústria devido à facilidade de seu manuseio e de modificação para melhorar o desempenho mecânico. Além disso, a alta densidade de ligações cruzadas confere durabilidade e resistência química à resina. Devido a

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

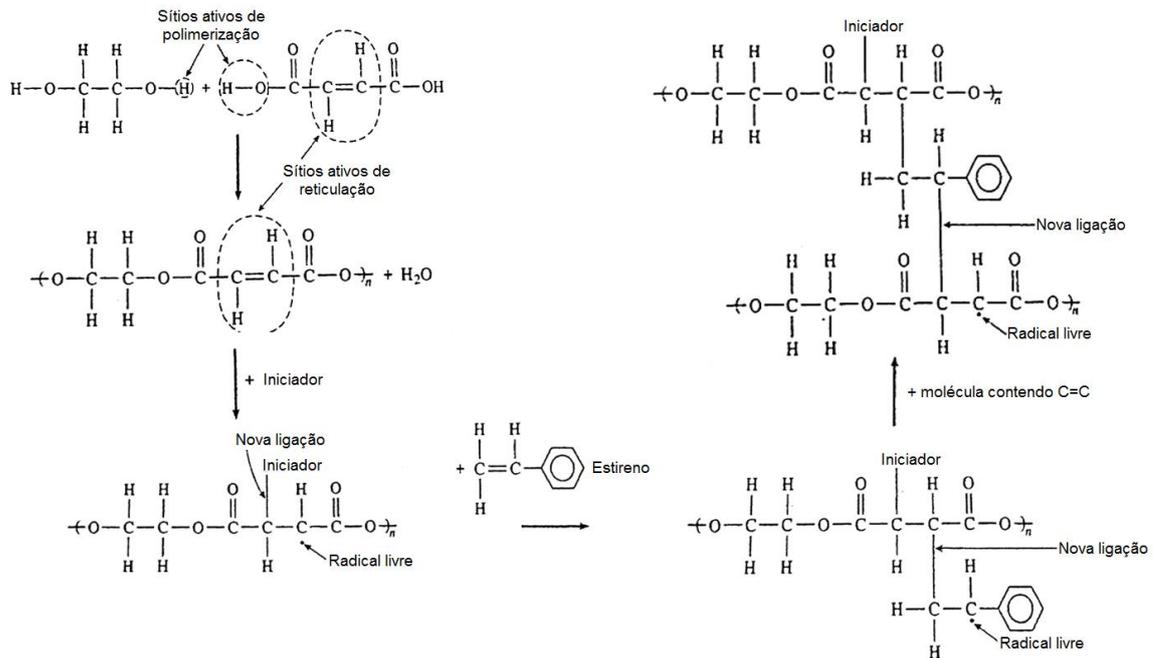
---

essas ligações cruzadas, as matrizes termorrígidas têm baixa resistência ao impacto e não podem ser remodeladas após o processo de reticulação. No entanto, melhorias nas propriedades destas resinas podem ser conseguidas na obtenção de materiais compósitos (RAQUEZ *et al.*, 2010).

A resina poliéster encontra-se entre as resinas mais utilizadas para compósitos pelas indústrias devido ao seu baixo custo, propriedades versáteis e flexibilidade em processos, além de possuir boas propriedades mecânicas, boa molhabilidade e compatibilidade com a fibra de vidro. Outra vantagem da resina poliéster é o processo de reticulação, que pode ser realizado à temperatura ambiente e à sua transparência (MISHRA *et al.*, 2003; AZIZ *et al.*, 2005; CHERIAN *et al.*, 2007; GORNINSKI *et al.*, 2007). Os tipos de resina poliéster insaturada mais utilizados são a resina ortoftálica, preparada a partir do ácido ftálico, e a resina isoftálica, preparada a partir do ácido isoftálico. A resina poliéster ortoftálica é a mais comum e mais utilizada na produção de compósitos por transferência de resina ou por compressão devido ao seu baixo custo. Suas propriedades mecânicas, no entanto, são inferiores às da resina poliéster isoftálica, por exemplo (ROMANZINI, 2012). Resinas do tipo poliéster insaturado são preparadas a partir da policondensação do anidrido maleico e propilenoglicol. O poliéster comercial insaturado é um poliéster linear com várias insaturações ao longo da cadeia, um monômero reticulado e inibidores que previnem que a reticulação ocorra antes de a resina ser processada (JANKOVIC, 2010; RAQUEZ *et al.*, 2010).

O mecanismo de reticulação da resina poliéster é apresentado na Figura 8. Durante a reticulação, na etapa de iniciação, o iniciador é decomposto quimicamente, formando radicais livres. No estágio de propagação, esses radicais livres reagem com o estireno ou com o poliéster. Três possíveis reações químicas podem ocorrer nessa etapa: reação estireno-estireno, ligação entre estireno e C=C, e ligação entre C=C e C=C do poliéster (VARGAS *et al.*, 2012). A reticulação pode ser facilitada por fatores tais como a temperatura ambiente ou a presença de luz natural ou luz ultravioleta, caso seja utilizado o iniciador correto. A cura à temperatura ambiente pode ser promovida usando um peróxido orgânico, como o peróxido de metiletilcetona (PMEK) (MISHRA *et al.*, 2003; AZIZ *et al.*, 2005; JANKOVIC, 2010).

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA



**Figura 8** - Mecanismo de reticulação da resina poliéster (adaptada de STRONG, 1996).

### 3.6 Análise dinâmico-mecânica

A análise dinâmico-mecânica (DMA) pode ser descrita simplesmente como a aplicação de uma força oscilatória em um corpo de prova, causando uma tensão senoidal na amostra. Esta responde a essa tensão aplicada, também de forma senoidal. A resposta (deformação) dada pelo material após é defasada de um ângulo delta ( $\delta$ ) em relação à tensão, de acordo a Figura 9 (MENARD, 2008). Essa defasagem está relacionada ao tempo necessário para que ocorram rearranjos moleculares devido à relaxação das cadeias poliméricas e seus segmentos nos materiais (ROMANZINI, 2012). Assim, ao analisar a amplitude da deformação no pico da onda senoidal e a defasagem entre as senoidais de tensão e de deformação, é possível avaliar o módulo (rigidez), a viscosidade e a habilidade do material de dissipar energia na forma de calor (amortecimento). Uma das vantagens da técnica de DMA é que se pode obter um módulo cada vez que uma força senoidal é aplicada, e assim fazer uma varredura de temperatura ou de frequência. Ao rodar um experimento na frequência de 1 Hz (1 ciclo/segundo), por exemplo, pode-se obter um valor de módulo por segundo. Isso ainda pode ser feito com variação pequena de temperatura de 5-10 °C/min, de modo que a variação de temperatura por ciclo não interfira nos resultados (MENARD, 2008).

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

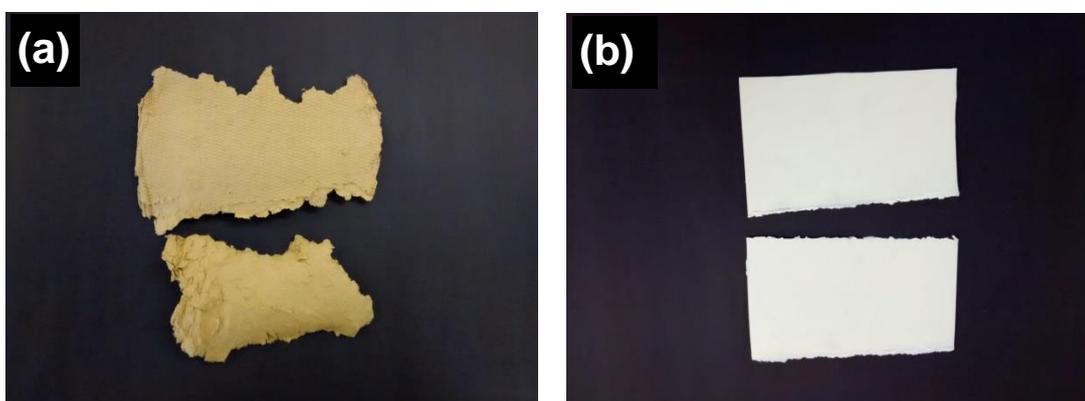
A técnica de DMA é muito utilizada para caracterizar compósitos de resinas termorrígidas, podendo-se avaliar seu módulo de armazenamento, que é a medida da quantidade de energia mecânica que o material armazena na forma de energia elástica e potencial (CASSU; FELIBSERTI, 2005), seu módulo de perda e a razão entre os módulos, que fornece o tan delta, cujo pico geralmente ocorre na região de transição vítrea ( $T_g$ ), quando o material passa do estado rígido para o estado elastomérico, sendo assim a principal maneira de avaliar a  $T_g$  a partir da análise dinâmico-mecânica (ORNAGHI *et al.*, 2010; ROMANZINI *et al.*, 2003; SHANMUGAN & THIRUCHITRAMBALAM, 2013).

Para compósitos nanocelulose/poliéster, a literatura aborda a análise dinâmico-mecânica de compósitos CNC/poliéster (CHIRAYIL *et al.*, 2014a; KARGARZADEH *et al.*, 2015). Entretanto, poucos estudos foram encontrados para compósitos CNF/poliéster utilizando a técnica de DMA, destacando-se a importância dessa análise para a caracterização detalhada desses compósitos.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

Como fonte de nanofibras de celulose, foram utilizados dois tipos de celulose industrial em forma de polpa seca, provenientes de resíduos: a celulose não-branqueada de *Pinus* sp., de fibra longa (conífera), obtida da Trombini S.A. (Canela, RS), e a celulose branqueada de *Eucalyptus* sp., obtida da empresa Celulose Rio Grandense (Guaíba, RS) (Figura 9).



**Figura 9** - Celulose de origem: *Pinus* sp. (a) e *Eucalyptus* sp. (b).

A matriz polimérica utilizada foi a resina poliéster ortoftálica insaturada UCEFLEX UC 5530-M, fornecida pela empresa Elekeiroz (Várzea Paulista, SP). Para promover a reticulação da resina foi utilizado o peróxido de metiletilcetona (PMEK) em 35% de diisobutilftalato, comercializado com o nome de Butanox LPT, fornecido pela Akzo Nobel e adquirido na Disfibra (Caxias do Sul, RS). Como catalisador, foi utilizada a dimetilnilina (DMA), fornecida pela Rudnik (Cotia, SP). As quantidades utilizadas foram de 1% (m/m) de PMEK e 0,1% m/m de DMA, de acordo com as especificações do Boletim Técnico do fabricante da resina, apresentadas na Tabela 1. Todos os reagentes foram utilizados conforme recebidos, sem sofrer nenhuma purificação.

**Tabela 1** - Boletim Técnico da resina poliéster ortoftálica.

Propriedades	Unidades	Valores
Viscosidade (a 25 °C)	cP	90 - 120
Tempo de gel* (a 25 °C)	min.	6 - 11
Teor de estireno	%	45 máximo

\*Dados do fornecedor da resina (Elekeiroz S.A.)

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

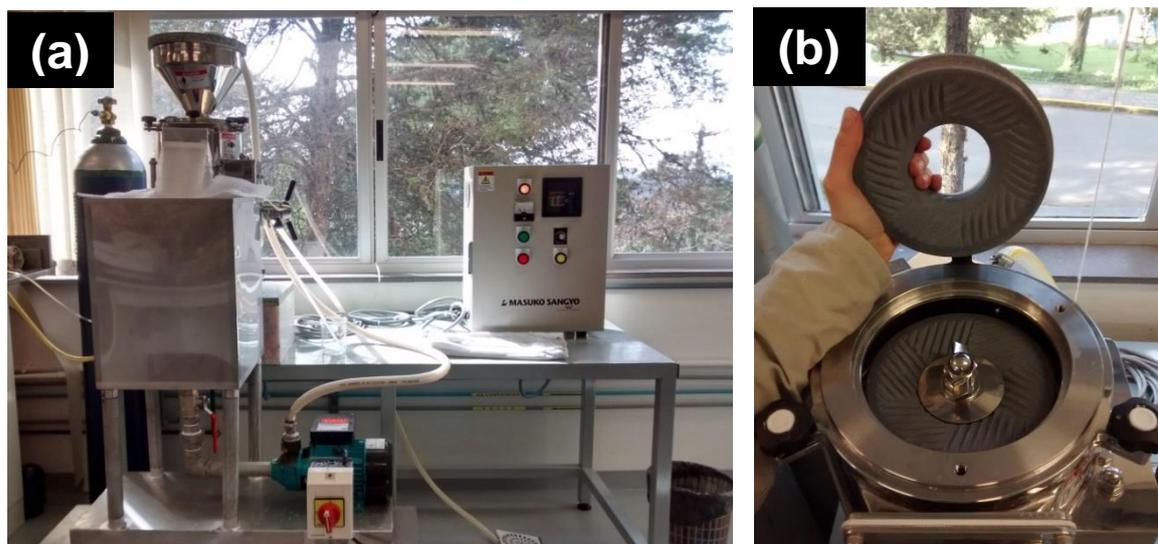
---

O tempo de gel determinado experimentalmente, com temperatura inicial da resina de 19 °C, foi de 15 a 20 minutos.

### 4.2 Métodos

#### 4.2.1 Obtenção das nanofibras de celulose

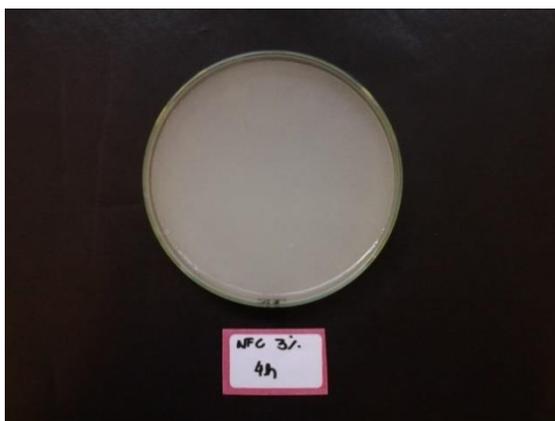
As nanofibras de celulose foram obtidas pelo método de desfibrilação mecânica em moinho micronizador, que consiste de duas pedras de moagem em contato pelas quais o material impulsionado pelas forças centrípetas é forçado a passar, ocasionando a fibrilação da polpa (LAVOINE *et al.*, 2012). O equipamento utilizado foi um moinho Masuko, modelo MKCA 6-2, da empresa Masuko Sangyo (Kawaguchi, Japão), adaptado a uma bomba de recirculação, conforme mostra a Figura 10.



**Figura 10** - Montagem do sistema de micronização com bomba de recirculação (a) e detalhe da área de moagem (b).

Os resíduos de celulose de *Pinus* sp. não-branqueada e de *Eucalyptus* sp. branqueada foram picotados e dispersos em 6 L de água destilada, a uma concentração de 3% m/v. Essa concentração foi estabelecida segundo dados da literatura (JONOBI *et al.*, 2010, DUFRESNE, 2013) e tomada como concentração máxima a ser utilizada na micronização, a fim de possibilitar a fibrilação da nanocelulose sem que houvesse aglomeração de sólidos na bomba de recirculação.

A suspensão foi colocada no moinho, o qual foi ajustado para operar a uma rotação de 2500 rpm, com espaçamento entre as pedras ajustado para modo de contato. A celulose foi moída durante 4 h com o auxílio de uma bomba de recirculação. O tempo de moagem foi determinado experimentalmente, até que se obtivesse uma suspensão com aspecto de gel homogêneo (Figura 11).



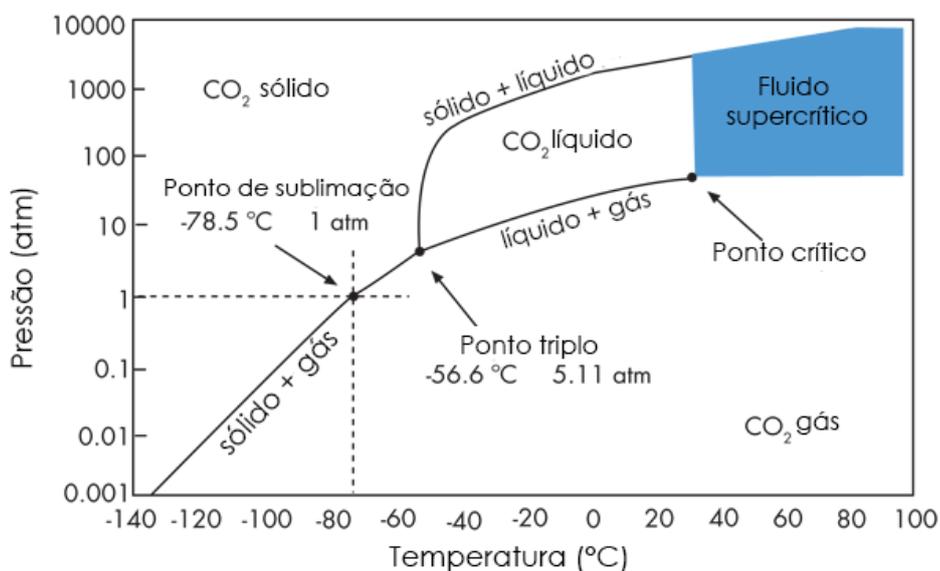
**Figura 11** - Gel de CNF 3% (m/m) obtido após 4 h de moagem.

#### 4.2.2 Secagem do gel de celulose

A secagem do gel obtido foi realizada por extração supercrítica. Segundo Peng *et al.* (2013), esse método assegura maior quantidade de fibras em escala nanométrica após a secagem, além de manter a morfologia da rede de nanofibras. Foram realizadas trocas de solvente para etanol 96 °GL nas proporções volumétricas de 0/100, 25/75, 50/50, 75/25 e 100/0 (etanol/água), em intervalos de 24 h. O procedimento de secagem supercrítica foi realizado em equipamento da marca Superfluid Technologies, modelo STF-150. A suspensão celulose/etanol foi colocada no vaso do extrator e a pressão e temperatura iniciais do vaso foram ajustadas em 135 bar e 45 °C, respectivamente, de acordo com as condições supercríticas do CO<sub>2</sub>, conforme ilustrado na Figura 12.

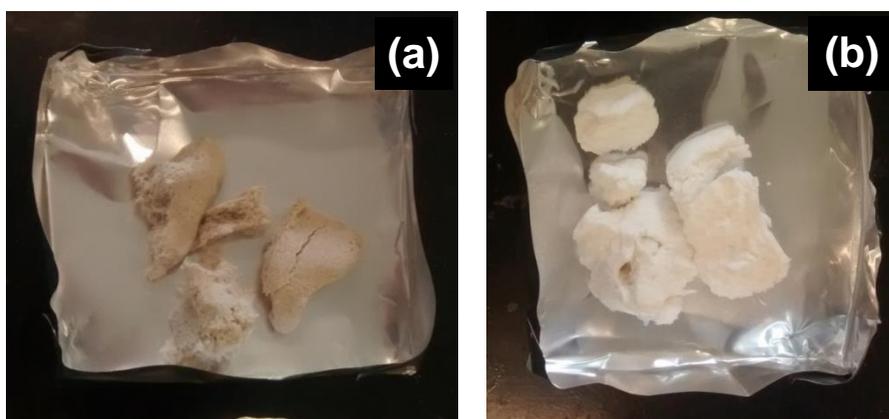
A extração foi feita em etapas alternadas de extração estática e extração dinâmica. Na etapa inicial, de extração estática, a suspensão permaneceu em contato com o fluido supercrítico dentro do vaso por 2 h. Após esta etapa, deu-se início a extração dinâmica. A pressão foi mantida em 135 bar, abrindo-se a válvula dinâmica do extrator e a alimentação de CO<sub>2</sub>, a fim de realimentar o fluido supercrítico no extrator. Essa etapa teve duração de 1 h. A seguir, as válvulas foram fechadas, e novamente foi realizada a extração estática por 1 h, e logo após uma etapa de extração dinâmica por 1 h. Esse ciclo foi repetido 4 vezes até que não

fosse mais possível observar a saída de gotículas de álcool do extrator. Quando esta etapa foi concluída, a alimentação de CO<sub>2</sub> foi suspensa e a válvula dinâmica foi ajustada de modo a permitir a descompressão lenta por 24 h. Todos os parâmetros das etapas de extração estática e dinâmica foram determinados experimentalmente.



**Figura 12** - Diagrama de fase do dióxido de carbono (adaptada de HUNTER, 2015).

As espumas obtidas da secagem supercrítica (Figura 13) foram levadas à estufa a 50 °C por 24 h, para remover a umidade remanescente da extração supercrítica, e posteriormente foram moídas em um moinho de facas de bancada da marca Cadence, a fim de soltar as fibras e possibilitar melhor dispersão na resina.



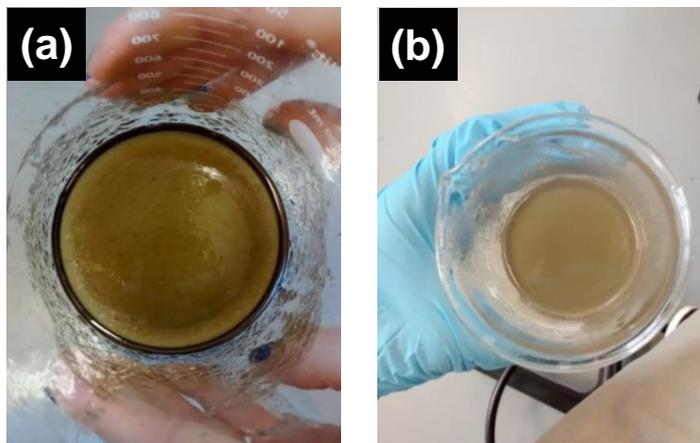
**Figura 13** - Amostras de espumas de nanocelulose obtidas por extração supercrítica: CNF-P (a) e CNF-E (b).

#### 4.2.3 Preparação dos compósitos

As fibras obtidas por extração supercrítica foram dispersas em 100 mL de resina poliéster nas concentrações de 0,5%, 1% e 2% (m/m). A limitação da quantidade a ser dispersa se deveu ao fato de que as espumas provenientes desse método de secagem apresentaram volume muito grande. Mesmo após a moagem, as fibras continuaram na forma de aglomerados volumosos, impedindo a sua utilização em concentrações superiores a 2% (m/m). A adição das fibras na resina foi feita lentamente, com agitação mecânica, até se obter um gel homogêneo. A agitação foi feita com hélice do tipo Rushton, a uma rotação de 1500 rpm por 40 min (Figura 14). Para remover as bolhas provenientes do processo de agitação, a resina foi levada à estufa a vácuo a 0,4 bar por 30 min (Figura 15).

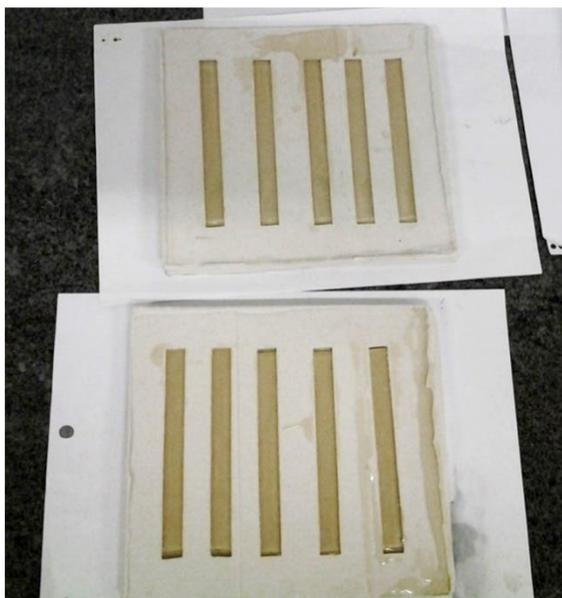


**Figura 14** - Agitação mecânica da resina poliéster/CNF.



**Figura 15** - Poliéster/CNF-P (a) e Poliéster/CNF-E (b) após remoção das bolhas na estufa a vácuo.

Após a remoção das bolhas, foi adicionado 1% (m/m) de iniciador PMEK à resina, com agitação lenta e manual por 1 min. Após, foi adicionado 0,1% (m/m) de catalisador DMA, com agitação lenta e manual por aproximadamente 30 s ou até a homogeneização completa da suspensão. Os compósitos foram preparados por vazamento em moldes de borracha de silicone, com corpos de prova com dimensões de 127 mm x 13 mm x 4 mm, como mostra a Figura 16.



**Figura 16** - Moldagem dos compósitos CNF-E-0,5%.

A cura dos compósitos foi realizada *in situ* por 24 h a 20 °C (temperatura ambiente aproximada). Foram realizadas duas etapas de pós-cura: a primeira a 80 °C por 6 h e a segunda a 120 °C por 2 h. As condições de pós-cura foram determinadas com base nos resultados obtidos da literatura (ROMANZINI *et al.*, 2013).

#### 4.2.4 Caracterização das fibras

A composição química da celulose original foi avaliada de acordo com a norma TAPPI T-203 CM-09. A polpa branqueada de *Eucalyptus* sp. foi utilizada como recebida. A polpa de *Pinus* sp., recebida na sua forma não branqueada, foi branqueada utilizando etapas consecutivas de tratamento com hipoclorito de sódio (NaClO), sulfito de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), e peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), repetidas 3 vezes sob agitação e aquecimento (60 °C) por aproximadamente 30 min. Os teores de  $\alpha$ -,  $\beta$ - e  $\gamma$ -celulose foram calculados de acordo com as Equações (1), (2) e (3), como segue:

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

$$\alpha - \text{celulose, \%} = 100 - \frac{6,65(V_2 - V_1) \cdot N \cdot 20}{V_f \cdot W} \quad (1)$$

onde:

$V_1$ : volume titulado da polpa filtrada (mL);

$V_2$ : volume da titulação em branco (mL)

$N$ : normalidade da solução de sulfato de amônio ferroso ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ );

$V_f$ : volume da solução filtrada (mL);

$W$ : massa da amostra seca (g).

$$\gamma - \text{celulose, \%} = [6,85(V_4 - V_3) \cdot N \cdot 20] \quad (2)$$

onde:

$V_3$ : volume da titulação da solução da  $\beta$ -celulose precipitada (mL);

$V_4$ : volume da titulação em branco (mL).

$$\beta - \text{celulose, \%} = 100 - (\alpha \text{ celulose, \%} + \gamma \text{ celulose, \%}) \quad (3)$$

O teor de lignina das amostras foi determinado de acordo com a norma TAPPI T-236 OM-06. Foi calculado o número Kappa para determinar o percentual de lignina Klason, de acordo com as Equações (4) e (5):

$$K = \frac{p \cdot f}{w} \quad (4)$$

onde:

$K$ : número Kappa;

$f$ : fator de correção para 50% de permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) consumido;

$w$ : massa da polpa seca (g).

$$p = \frac{(b-a) \cdot N}{0,1} \quad (5)$$

onde:

$p$ : volume de permanganato de potássio consumido no ensaio ( $\text{KMnO}_4$ ) (mL);

b: volume de tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) consumido no ensaio em branco;

a: volume de tiosulfato consumido no ensaio (mL);

N: normalidade da solução de tiosulfato de sódio.

A correção da temperatura do ensaio, medida em 23 °C, foi feita de acordo com a Equação (6):

$$K = \frac{p.f}{w} \cdot [1 + 0,013(25 - T)] \quad (6)$$

onde:

T: temperatura do ensaio (°C).

O teor de lignina Klason foi calculado a partir do número Kappa, de acordo com a Equação (7):

$$\text{Lignina Klason, \%} = K \cdot 1,3 \quad (7)$$

A densidade aparente das CNFs obtidas foi obtida medindo-se o volume e a massa das espumas obtidas, sendo expressa com base no valor médio de 5 amostras.

Para avaliar as mudanças na composição química das fibras foi realizada espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em equipamento da marca Nicolet, modelo IS10 Termo Scientific. A faixa de número de onda utilizada foi de  $400 \text{ cm}^{-1}$  a  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , utilizando-se a técnica de refletância total atenuada (ATR).

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada para avaliar possíveis mudanças na estabilidade térmica das fibras antes e após a moagem. Para tanto, foi utilizado equipamento da marca Shimadzu, modelo TGA-50. Os ensaios foram realizados a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em uma faixa de temperatura de 25 °C a 800 °C, em atmosfera de  $\text{N}_2$ .

A cristalinidade das fibras antes e após o processo de micronização e secagem supercrítica foi avaliada por difração de raios-X (DRX), em equipamento da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, com radiação  $\text{Cu.K}\alpha = 0,1542 \text{ nm}$  (40 kV, 30 mA). A faixa analisada foi de  $2\theta = 2^\circ$  a  $50^\circ$ , com passo de  $0,05^\circ$  e tempo de integração de 2 s. O índice de cristalinidade foi calculado pela Equação (8), segundo correlação empírica proposta por Segal *et al.* (1959):

$$CrI = \left( \frac{I_{200} - I_{am}}{I_{200}} \right) \cdot 100 \quad (8)$$

onde  $I_{200}$  é o valor da intensidade máxima do pico do plano (2 0 0), localizado no ângulo de difração  $2\theta = 22,5^\circ$ , e  $I_{am}$  é a intensidade do vale entre os picos correspondentes aos planos (2 0 0) e (1 1 0), no ângulo de difração de  $2\theta = 18^\circ$  (CHEN *et al.*, 2011; JIANG & HSIEH, 2013).

A microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (FEG-SEM) foi utilizada para avaliar a morfologia das fibras, antes e após a secagem supercrítica, bem como a superfície dos compósitos. Foi utilizado o equipamento da marca Tescan, modelo MIRA3.

#### 4.2.5 Caracterização física dos compósitos

O ensaio de densidade seguiu a norma ASTM D792-13, com corpos de prova de dimensões 25 mm x 12,7 mm x 4 mm. A densidade foi calculada de acordo com a Equação (9), utilizando água como fluido ( $\rho_{H_2O} \approx 1 \text{ g/cm}^3$ , 25 °C) (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2013):

$$\rho = \frac{d \cdot m_{amostra\ seca}}{m_{amostra\ seca} - m_{amostra\ imersa}} \quad (9)$$

Os ensaios de absorção de água foram feitos segundo a norma ASTM D570-10, utilizando os mesmos corpos de prova dos ensaios de densidade dos compósitos. As amostras foram levadas à estufa por 24 h a 50 °C antes de serem submersas em água, onde permaneceram por 4 semanas. A absorção de água foi calculada de acordo com a Equação (10) (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2010):

$$m_{\text{água absorvida}} = \left( \frac{m_i - m_f}{m_i} \right) \times 100 \quad (10)$$

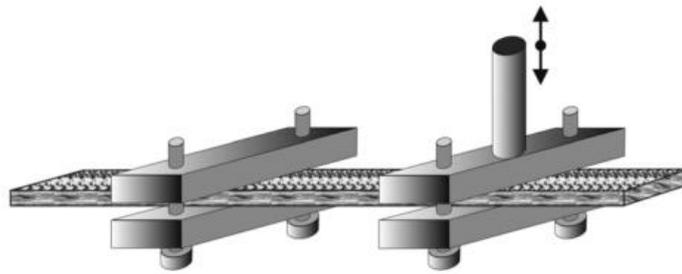
onde:

$m_i$ : massa inicial da amostra;

$m_f$ : massa final da amostra.

#### 4.2.6 Caracterização dinâmico-mecânica dos compósitos

As propriedades viscoelásticas dos compósitos foram determinadas em equipamento Q800 AT DMA, marca TA Instruments, equipado com *clamp single cantilever* (Figura 17) com corpos de prova retangulares de dimensões 35 mm x 10 mm x 4 mm de acordo com a norma ASTM D4065-12. As análises foram realizadas em método não-isotérmico, com taxa de aquecimento de 3 °C/min, em uma faixa de temperatura de 30 °C a 190 °C, com amplitude de deformação de 0,1%, nas frequências de 1 Hz, 10 Hz e 100 Hz (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2012).



**Figura 17** - Modelo do *clamp single cantilever* utilizado para ensaio (Adaptado de STARK, 2013).

O coeficiente de efetividade do reforço ( $C$ ) foi calculado a partir dos valores do módulo de armazenamento na região vítrea (30 °C) e na região elastomérica (175 °C) (Equação 11). Os valores de referência foram escolhidos com base em valores utilizados na literatura para a resina poliéster (ROMANZINI *et al.*, 2013).

$$C = \frac{E'_g/E'_r(\text{compósito})}{E'_g/E'_r(\text{resina})} \quad (11)$$

onde:

$E'_g$ : módulo de armazenamento na região vítrea (MPa);

$E'_r$ : módulo de armazenamento na região elastomérica (MPa).

O fator de adesão ( $A$ ) dos compósitos foi calculado de acordo com a Equação (12).

$$A = \frac{1}{1-\Phi_f} \cdot \frac{\tan \delta_c}{\tan \delta_p} - 1 \quad (12)$$

onde:

$\Phi_f$ : fração volumétrica de reforço;

$\tan \delta_c$ : valor da altura de pico de tan delta do compósito;

$\tan \delta_p$ : valor da altura de pico de tan delta do polímero.

A energia de ativação dos compósitos foi calculada pela correlação adaptada de Arrhenius na Equação (13) (POTHAN *et al.*, 2003):

$$\log f = \log f_0 + \frac{E_a}{2,303.R.T} \quad (13)$$

onde:

$f$ : frequência do ensaio;

$f_0$ : constante experimental;

$E_a$ : energia de ativação ( $\text{J.mol}^{-1}$ );

$R$ : constante universal dos gases ideais ( $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ );

$T$ : temperatura do pico de tan delta (K).

Os valores da energia de ativação foram calculados através do ajuste linear da Equação 4, plotando  $\log f$  versus  $1/T$ . O valor da inclinação da reta corresponde a  $E_a/(2,303.R)$ , de onde se obtém a energia de ativação dos compósitos (ORNAGHI *et al.*, 2010; ROMANZINI *et al.*, 2013).

#### 4.2.7 Caracterização termomecânica dos compósitos

As análises termomecânicas foram feitas de acordo com a norma ASTM E831-14, em corpos de prova de tamanho 8 mm x 8 mm x 4 mm. Os ensaios foram realizados em equipamento da marca Shimadzu, modelo TMA-60, com rampa de temperatura de 30 °C a 170 °C, a uma taxa de 5 °C/min, com célula de carga de 5 N. O coeficiente de expansão térmica (CET) foi calculado com o auxílio do software TA60WS, da empresa TA Instruments, de acordo com a fórmula representada na Equação (14) (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2014):

$$\alpha = \frac{\Delta L \times k}{L \times \Delta T} \quad (14)$$

onde:

$\alpha$ : coeficiente de expansão linear ( $10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ );

k: coeficiente de calibração;

L: comprimento da amostra à temperatura ambiente ( $\mu\text{m}$ );

$\Delta L$ : variação do comprimento da amostra ( $\mu\text{m}$ );

$\Delta T$ : variação de temperatura na faixa de  $\Delta L$  medida ( $^\circ\text{C}$ ).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização das fibras

#### 5.1.1 Composição química da polpa de celulose

A celulose como recebida foi avaliada quanto a sua composição química em percentual de  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ -celulose pertencentes à holocelulose, teor de lignina Klason e umidade. A Tabela 2 apresenta a composição química das celulosas *Pinus* sp. e *Eucalyptus* sp.

**Tabela 2** - Composição química das polpas de *Pinus* sp. e de *Eucalyptus* sp.

Amostra	$\alpha$ -celulose % (m/m)	$\beta$ -celulose % (m/m)	$\gamma$ -celulose % (m/m)	Lignina Klason % (m/m)	Umidade % (m/m)
<i>Pinus</i> sp.	72,71 $\pm$ 1,36	26,34 $\pm$ 1,39	0,95 $\pm$ 0,03	6,16 $\pm$ 0,26	4,61
<i>Eucalyptus</i> sp.	92,57 $\pm$ 0,39	7,26 $\pm$ 0,38	0,17 $\pm$ 0,03	---	4,17

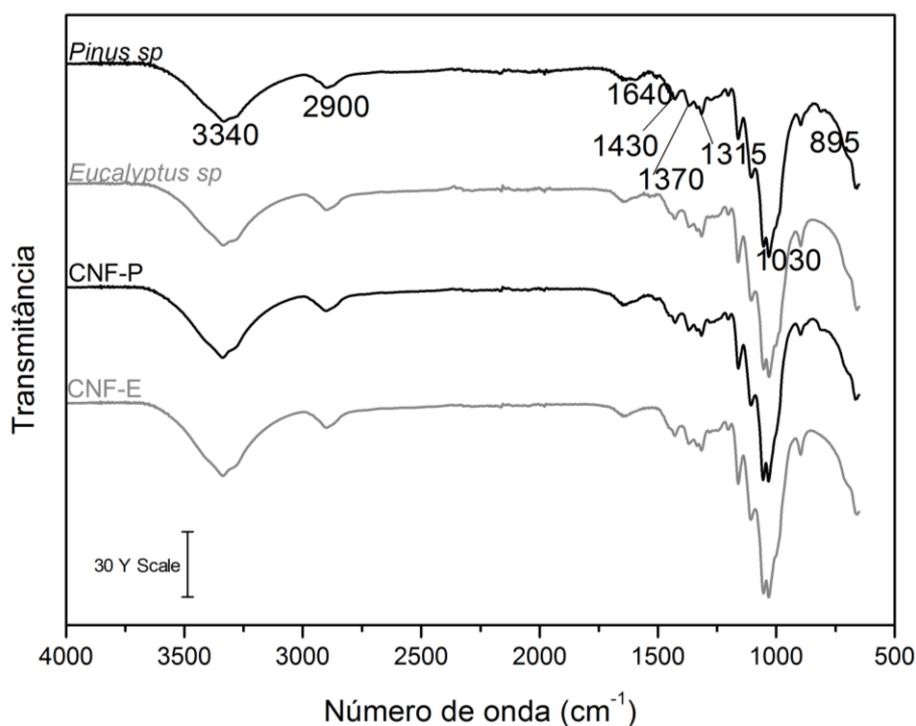
A  $\alpha$ -celulose é a porção da holocelulose (celulose e hemicelulose) que é insolúvel em NaOH 17,5%. A  $\beta$ -celulose é definida como sendo a porção da celulose que é dissolvida em NaOH 17,5%, porém precipita quando a solução é neutralizada. Por fim, a  $\gamma$ -celulose é a parte da celulose que permanece solúvel em soluções neutras ou ácidas. A  $\alpha$ -celulose possui o maior grau de polimerização, enquanto as formas  $\beta$  e  $\gamma$  têm menor grau de polimerização, e podem ser classificadas como hemiceluloses (HORVATH, 2006; HOOK *et al.*, 2015).

De acordo com a Tabela 2, a celulose de *Eucalyptus* sp. apresentou teor de  $\alpha$ -celulose de 92,57%, e 72,71% para as amostras de *Pinus* sp., enquanto que o teor de  $\beta$ -celulose e  $\gamma$ -celulose é mais elevado na celulose de *Pinus* sp. Tonoli *et al.* (2012) encontraram valores de, aproximadamente, 92,2% para  $\alpha$ -celulose, 6,9% para a  $\beta$ -celulose e 0,9% para a  $\gamma$ -celulose em amostras de polpa *kraft* branqueada de celulose *Eucalyptus urograndis*. Como a polpa de celulose de *Eucalyptus* sp. utilizada neste trabalho também foi recebida na sua forma branqueada, os resultados encontram-se de acordo com os reportados na literatura. Spence *et al.* (2010) estudaram amostras de celulosas de coníferas – das quais as espécies de *Pinus* sp. fazem parte – e de folhosas, branqueadas e não-branqueadas (pardas). Para a celulose parda de coníferas, o teor de celulose encontrado pelos autores foi de 69% de celulose e 22% de hemiceluloses totais, além de um valor de 8,8% para o teor de lignina. Como a celulose concentra a maior parte de  $\alpha$ -celulose, os valores encontrados pelos autores podem ser considerados próximos e de acordo com os obtidos neste estudo.

O teor mais elevado de  $\alpha$ -celulose nas fibras de *Eucalyptus* sp. pode ser explicada pelo fato de que esta foi recebida na sua forma branqueada. Durante o processo de fabricação kraft, a maior parte da lignina e da hemicelulose é dissolvida no estágio de deslignificação (VILA *et al.*, 2011). A dissolução da polpa nesse processo geralmente caracteriza-se pelo elevado teor restante de celulose - mais de 90% do peso em massa seca, e uma pequena quantidade de resíduos orgânicos e inorgânicos (ARNOUL-JARRIAULT *et al.*, 2015). Assim, é esperado também que a biomassa de *Pinus* sp. apresente um maior teor de hemiceluloses se comparada à amostra de *Eucalyptus* sp. estudada.

### 5.1.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 18 mostra os espectros no infravermelho das fibras de celulose de *Pinus* sp. e de *Eucalyptus* sp. e das CNF-P e CNF-E obtidas. O resumo das bandas e eventos correspondentes está apresentado na Tabela 3.



**Figura 18** - Espectros FTIR das celulosas de *Pinus* sp. e *Eucalyptus* sp. e das CNF-P e CNF-E obtidas.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

**Tabela 3** - Atribuição das bandas FTIR das amostras de celulose de *Pinus* sp. e de *Eucalyptus* sp. e das CNF-P e CNF-E obtidas.

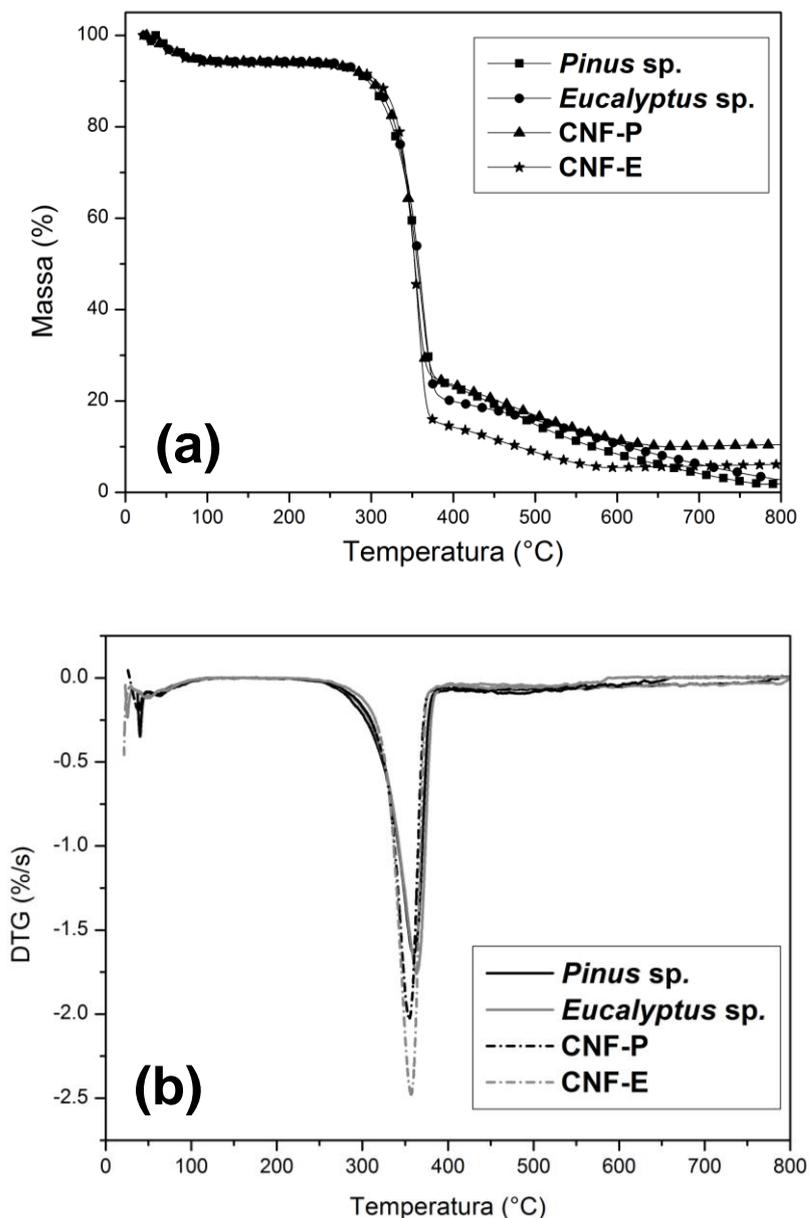
Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições correspondentes	Referência
3340	Vibração axial da ligação O-H da celulose e da água absorvida	ROMANZINI <i>et al.</i> , 2012
2900	Estiramento da ligação C-H da celulose	JIANG <i>et al.</i> , 2013; JONOBI <i>et al.</i> , 2011
1640	Deformação da ligação O-H da água absorvida	JONOBI <i>et al.</i> , 2011
1430	Deformação da ligação simétrica dos grupos CH <sub>2</sub> da celulose	CHEN <i>et al.</i> , 2011
1370-1315	Deformação das ligações dos grupos C-H e C-O dos anéis aromáticos dos polissacarídeos constituintes da celulose	ROMANZINI <i>et al.</i> , 2012
1030	Estiramento das ligações dos grupos C-O e O-H dos polissacarídeos da celulose	ROMANZINI <i>et al.</i> , 2012
895	Ligações β-glicosídicas entre os monossacarídeos da celulose	JIANG <i>et al.</i> , 2013

A partir dos espectros obtidos para as amostras, não se mostrou possível observar diferenças entre as composições químicas das mesmas antes e após os processos de micronização e de secagem supercrítica.

### 5.1.3 Análise termogravimétrica (TGA)

Os resultados da análise termogravimétrica das nanofibras de celulose de *Pinus* sp. e *Eucalyptus* sp., CNF-P e CNF-E, estão representados na Figura 19.

Observam-se três principais eventos de perda de massa na Figura 19a. O primeiro evento, com máxima taxa de degradação em 65 °C e perda de massa de 5,8% está relacionado com a evaporação da água presente nas fibras. O segundo evento, com *onset* em 325 °C e máxima taxa de degradação em 362 °C (Figura 19b), segundo De Rosa *et al.* (2011) e Peng *et al.* (2013), pode ser atribuído a dois mecanismos de degradação: primeiramente, a desidratação da celulose causada por um processo endotérmico e, em seguida, a despolimerização térmica da celulose. No último evento de perda de massa, observado a partir de 374 °C, segundo Ashori *et al.* (2014), ocorre a decomposição térmica da celulose em monômeros de D-glucopiranosose, que podem ainda se decompor em radicais livres.



**Figura 19** - Análise termogravimétrica das celuloses de *Pinus* sp. e de *Eucalyptus* sp. e das CNFs obtidas (a) e primeira derivada da perda de massa (b).

A Tabela 4 apresenta as temperaturas obtidas para a temperatura de máxima taxa de perda de massa ( $T_{max}$ ) do primeiro e segundo eventos, e o percentual de massa residual no terceiro evento de perda de massa para as amostras, conforme ilustrado na Figura 19b. Em comparação com o material de partida, a CNF-P não apresentou diferença significativa no percentual de massa perdida durante o segundo evento. Em contrapartida, a CNF-E mostrou maior perda de massa. Segundo Peng *et al.* (2013), isso pode ocorrer porque, se comparada à celulose de origem, a secagem supercrítica proporciona, teoricamente, maior área superficial para a mesma massa de material, resultando em maior perda de massa durante o segundo

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

evento. Para a celulose, a perda de massa é menor, pois o material encontra-se como uma rede compacta de fibrilas, limitando a área superficial.

**Tabela 4** - Análise termogravimétrica das celuloses de *Pinus* sp. e de *Eucalyptus* sp., e da CNF-P e CNF-E obtidas

Amostra	Primeiro evento		Segundo evento		Terceiro evento
	T <sub>max</sub> (°C)	Perda de massa % (m/m)	T <sub>max</sub> (°C)	Perda de massa % (m/m)	Massa residual % (m/m)
<i>Pinus</i> sp.	65	5,8	362	68,2	3,4
<i>Eucalyptus</i> sp.	53	5,6	362	72,5	2,7
CNF-P	60	5,8	355	68,0	10,3
CNF-E	53	6,2	355	77,3	6,2

De acordo com a Tabela 4, ambas CNF-P e CNF-E apresentaram maior percentual de massa residual quando comparadas ao material original. O mesmo comportamento foi encontrado por Peng *et al.* (2013) ao compararem a celulose microcristalina e as CNFs obtidas por secagem supercrítica. Os autores encontraram valores de massa residual para a celulose microcristalina de 5,4 (%m/m) e de 11,5% (%m/m) para a CNF obtida por secagem supercrítica.

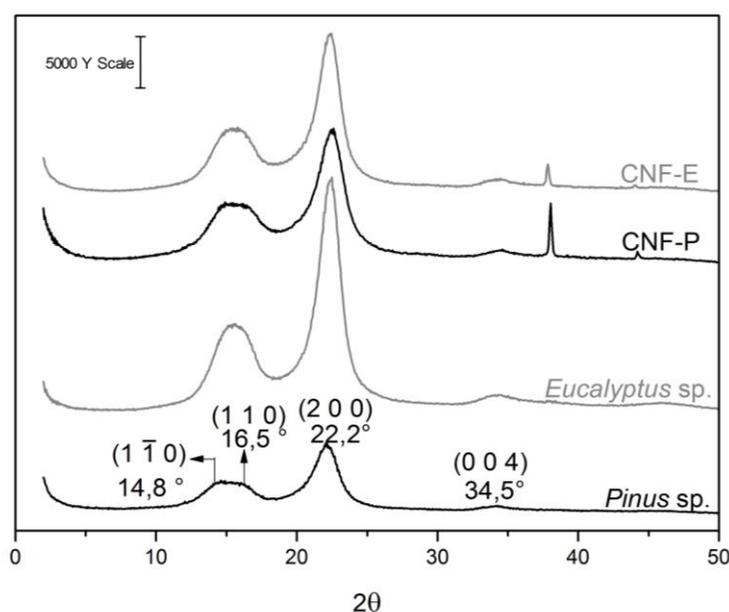
A T<sub>max</sub> é crítica para a aplicação da nanocelulose em compósitos, pois é um indicativo da estabilidade térmica do material (KAUSHIK & SINGH, 2011; PENG *et al.*, 2013). Conforme a Tabela 4, as celuloses de *Pinus* sp. e de *Eucalyptus* sp. possuem a mesma T<sub>max</sub> de 362 °C. Já a CNF-P e a CNF-E têm uma T<sub>max</sub> de 355 °C. Nota-se que a T<sub>max</sub> das nanofibras de celulose é menor do que a T<sub>max</sub> do material de origem de ambas. O mesmo comportamento foi encontrado por Peng *et al.* (2013). A celulose, quando seca ao ar, forma uma camada sólida na superfície. Durante a degradação térmica, forma-se um filme compacto de cinzas que age como uma proteção para as fibrilas localizadas nas regiões mais internas. Dessa forma, a degradação térmica dessas fibrilas é reduzida. Contudo, na CNF obtida por secagem supercrítica, as fibrilas não permanecem aglomeradas e a degradação é facilitada, justificando assim a menor T<sub>max</sub> (PENG *et al.*, 2013).

#### 5.1.4 Difração de raios-X (DRX)

Na Figura 20 está representado o espectro DRX das fibras de *Pinus* sp. e *Eucalyptus* sp., CNF-P e CNF-E. Todas as amostras estudadas apresentam ombros e picos nos ângulos de

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

$2\theta$  de  $14,8^\circ$  e  $16,5^\circ$ , pico em  $2\theta = 22,2^\circ$  e ombro em  $2\theta = 34,5^\circ$ . Segundo a literatura (POLETTO *et al.*, 2012; PENG *et al.*, 2013; KALITA *et al.*, 2014; KARGARZADEH *et al.*, 2015), estes eventos correspondem aos planos cristalográficos  $(1 \bar{1} 0)$ ,  $(1 1 0)$ ,  $(2 0 0)$  e  $(0 0 4)$  da celulose I, respectivamente.



**Figura 20** - Espectro DRX das celuloses de *Eucalyptus* sp. e de *Pinus* sp., e das CNF-P e CNF-E.

A partir da Equação 8, apresentada no item 4.2.4, torna-se possível calcular o índice de cristalinidade das fibras, apresentadas na Tabela 5. O maior valor encontrado foi para a celulose *Eucalyptus* sp., com um percentual de 83,5%, enquanto a celulose *Pinus* sp. possui um índice de cristalinidade de 74,7%.

**Tabela 5** - Ângulos de difração, intensidade dos picos e índice de cristalinidade das celuloses de *Pinus* sp. e *Eucalyptus* sp. e das CNF-P e CNF-E obtidas

Amostra	$2\theta_{am}$ ( $^\circ$ )	$I_{am}$ (u.a.)	$2\theta_{200}$ ( $^\circ$ )	$I_{200}$ (u.a.)	CrI (%)
<i>Pinus</i> sp.	18,1	1798	22,2	7128	74,7
<i>Eucalyptus</i> sp.	18,4	3842	22,2	23364	83,5
CNF-P	18,5	3674	22,5	13516	72,8
CNF-E	18,2	3446	22,4	15898	78,3

Estes resultados estão de acordo com os encontrados na literatura. Besbes *et al.* (2011) encontraram um valor de 82% para a cristalinidade de fibras branqueadas de eucalipto. Zhao *et al.* (2013) reportam um valor de 73,2% para a cristalinidade de fibras de coníferas em geral,

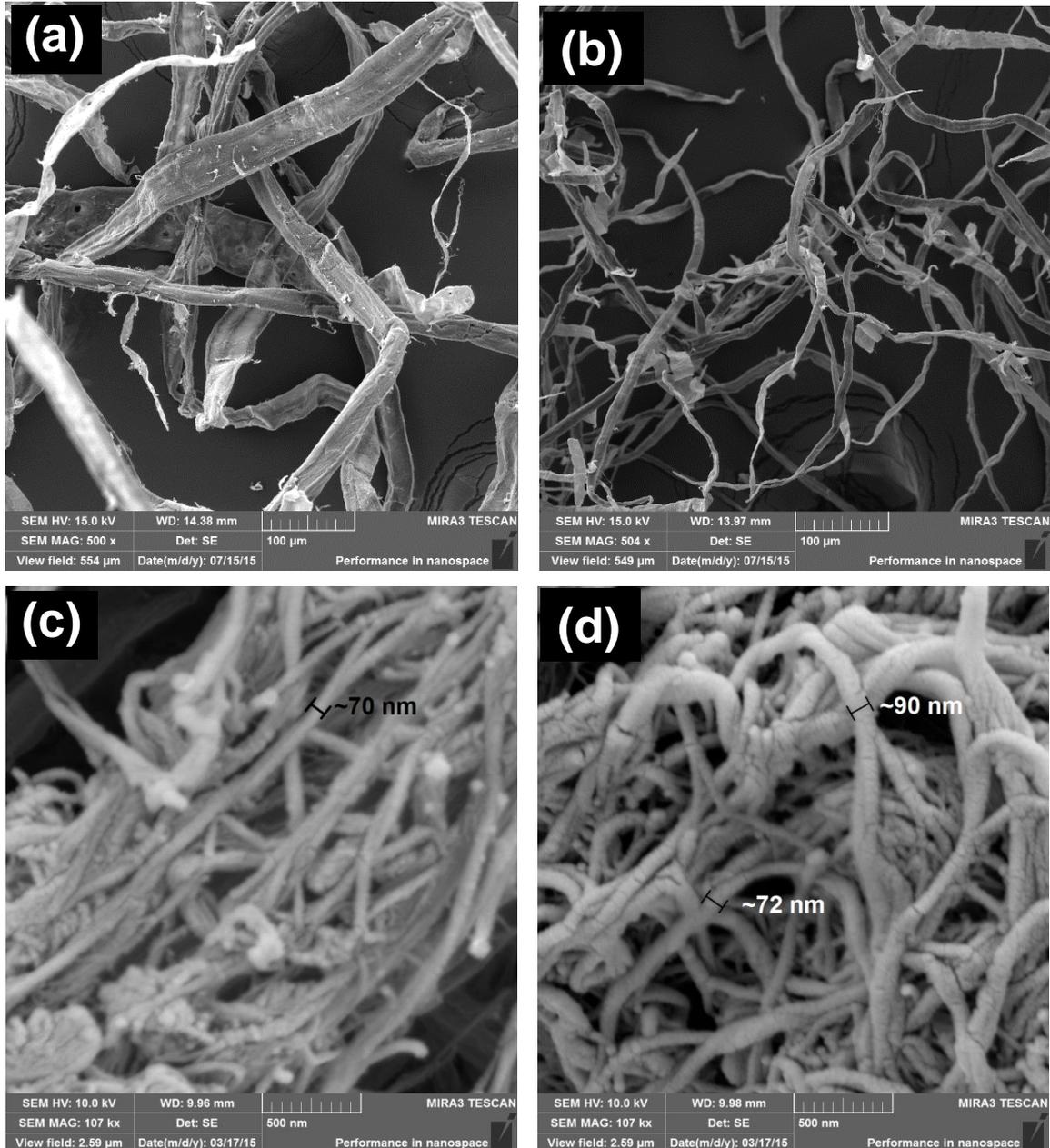
das quais as fibras de *Pinus* sp. fazem parte. Os valores do índice de cristalinidade diminuíram após a micronização: de 83,5% para 78,3% na CNF-E, e de 74,7% para 72,8% na CNF-P.

Há duas possíveis explicações para esse fenômeno: uma delas é o fato de a celulose nanofibrilada possuir regiões amorfas que, ao contrário da celulose cristalina, não foram atacadas pelo processo químico (CORREA *et al.*, 2010; LAVOINE *et al.*, 2012). A outra é a de que as nanofibras podem ser danificadas ao passarem pelo processo de nanofibrilação. Iwamoto *et al.* (2007) estudaram o efeito do número de passes em um moinho micronizador na cristalinidade das nanofibras de celulose obtidas e observaram que a cristalinidade diminuiu consideravelmente com apenas um passe, evidenciando a degradação das nanofibras obtidas. A cristalinidade final obtida pelos autores foi de, aproximadamente, 40% após 30 passes. Qing *et al.* (2013) submetem a polpa de *Eucalyptus* aos processos de micronização e microfluidização e a cristalinidade obtida para a polpa foi de 55%. Após a micronização, esse valor foi reduzido para 47%, e diminuiu ainda mais para a polpa micronizada e posteriormente microfluidizada, atingindo um índice de cristalinidade de 44%. A explicação encontrada pelos autores foi a de que processos de fibrilação mecânica quebram tanto a região cristalina quanto a região amorfa da celulose, resultando na redução da cristalinidade (QING *et al.*, 2013). Dessa forma, possivelmente tenha ocorrido a degradação de parte das estruturas cristalinas da celulose durante o processo de micronização, uma vez que essa estrutura se mostra sensível aos métodos de fibrilação mecânica (LENGOWSKI *et al.*, 2013).

O grau de cristalinidade da celulose é uma de suas características mais importantes. Um aumento da cristalinidade geralmente é acompanhado de maior resistência à tração e maior rigidez (GHAREHKHANI *et al.*, 2015). Em materiais lignocelulósicos, somente a celulose apresenta estruturas com arranjos cristalinos, enquanto a hemicelulose e a lignina são essencialmente amorfas (POLETTTO *et al.*, 2012). Assim, a cristalinidade da celulose pode variar de acordo com o conteúdo inicial de estruturas amorfas determinado na biossíntese ou com as mudanças induzidas nas cadeias de celulose devido aos processos de extração (MOON *et al.*, 2011). Celuloses nanocristalinas obtidas por processos químicos tais como a hidrólise ácida, por exemplo, tendem a apresentar maior cristalinidade, pois esse processo ataca as regiões amorfas – consideradas defeitos estruturais – deixando intactas as regiões ordenadas, que são mais resistentes (LAVOINE *et al.*, 2012). Já as celuloses nanofibriladas obtidas em processos mecânicos como a micronização tendem a exibir menor cristalinidade (IWAMOTO *et al.*, 2007; QING *et al.*, 2009).

### 5.1.5 Morfologia das nanofibras de celulose

A Figura 21 apresenta as micrografias das celuloses de *Pinus* sp. e de *Eucalyptus* sp. (Figura 21a e 21b) e da CNF-P e CNF-E obtidas (Figuras 21c e 21d).



**Figura 21** – Micrografias da celulose de *Pinus* sp. (a) e *Eucalyptus* sp. (b), e da CNF-P (c) e CNF-E (d).

Nas celuloses originais (Figuras 21a e 21b), nota-se a diferença na largura das fibras. As fibras de *Pinus* sp. são visualmente maiores do que as fibras de *Eucalyptus* sp. Além disso, a morfologia também difere. Enquanto a celulose de *Pinus* sp. aparenta ter fibras mais

retilíneas, a celulose de *Eucalyptus* sp. mostra-se mais curvilínea. A literatura reporta também que as fibras de coníferas são, em geral, mais curtas do que as fibras de folhosas (BASSA *et al.*, 2007; STELTE & SANADI, 2009). No entanto, como a polpa seca obtida é, em realidade, um emaranhado de fibras, não foi possível obter o comprimento médio das fibras.

A morfologia observada para a celulose de origem parece manter-se para a celulose micronizada, conforme é possível observar nas Figuras 21c e 21d. Ambas as CNFs obtidas mostraram largura aproximada de 70-90 nm. No entanto, a CNF-P manteve sua morfologia de fibras mais retas, enquanto a CNF-E mostrou-se como uma rede de nanofibras curvadas. Além disso, é possível notar que a CNF-P sofreu aglomeração. Isso pode ser relacionado com a maior largura inicial das fibras de *Pinus* sp.

## 5.2 Caracterização física dos compósitos

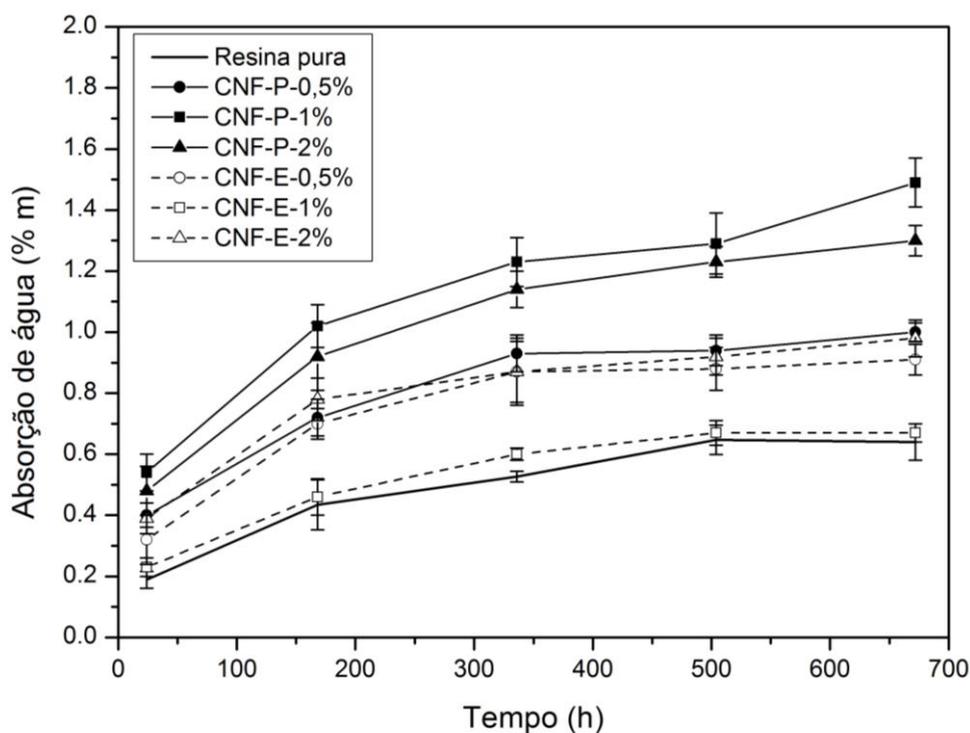
Foram avaliadas a densidade e a absorção de água dos compósitos. Os resultados da densidade estão dispostos na Tabela 6. De modo geral, a densidade de todos os compósitos em relação à resina pura não foi alterada. Ao comparar os compósitos CNF-P e CNF-E entre si, novamente não há alteração no valor da densidade dos compósitos. A diferença pode não ter sido significativa devido ao fato de que a fração mássica de CNF utilizada foi baixa, não influenciando na densidade dos compósitos.

**Tabela 6** - Densidade dos compósitos

Percentual de reforço (m/m)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	
	CNF-P	CNF-E
0,5 %	1,19 ± 0,01	1,17 ± 0,01
1 %	1,18 ± 0,01	1,17 ± 0,01
2 %	1,17 ± 0,01	1,17 ± 0,01

\*Dados da resina pura: densidade = 1,20 (± 0,01) g/cm<sup>3</sup> (ROMANZINI *et al.*, 2013)

A Figura 22 apresenta os resultados obtidos para os testes de absorção de água dos compósitos em comparação com a resina pura. Todos os compósitos absorveram maior quantidade de água do que a resina pura. De acordo com Moon *et al.* (2011) e Dufresne (2013), esse comportamento é esperado, uma vez que a CNF é extremamente hidrofílica, característica conferida pelo alto número de grupos hidroxila na superfície das nanofibrilas.



**Figura 22** - Absorção de água dos compósitos  
Nota: dados da resina pura (ROMANZINI *et al.*, 2013)

Ao comparar os compósitos CNF-P e CNF-E, os primeiros absorveram, em geral, maior quantidade de água na saturação do que os últimos. O compósito com apenas 5% de CNF-P absorveu uma quantidade de água semelhante aos compósitos CNF-E-0,5% e CNF-E-2%. Além disso, a absorção de água do compósito CNF-E-1% foi 55% inferior à do compósito CNF-P-1%, por exemplo, e próxima aos valores encontrados para a resina pura. Normalmente, esse comportamento pode ser atribuído também à baixa fração mássica de CNF nos compósitos. Entretanto, o compósito CNF-E-1% absorveu ainda menos água do que o compósito CNF-E-0,5%, descartando, assim, essa hipótese.

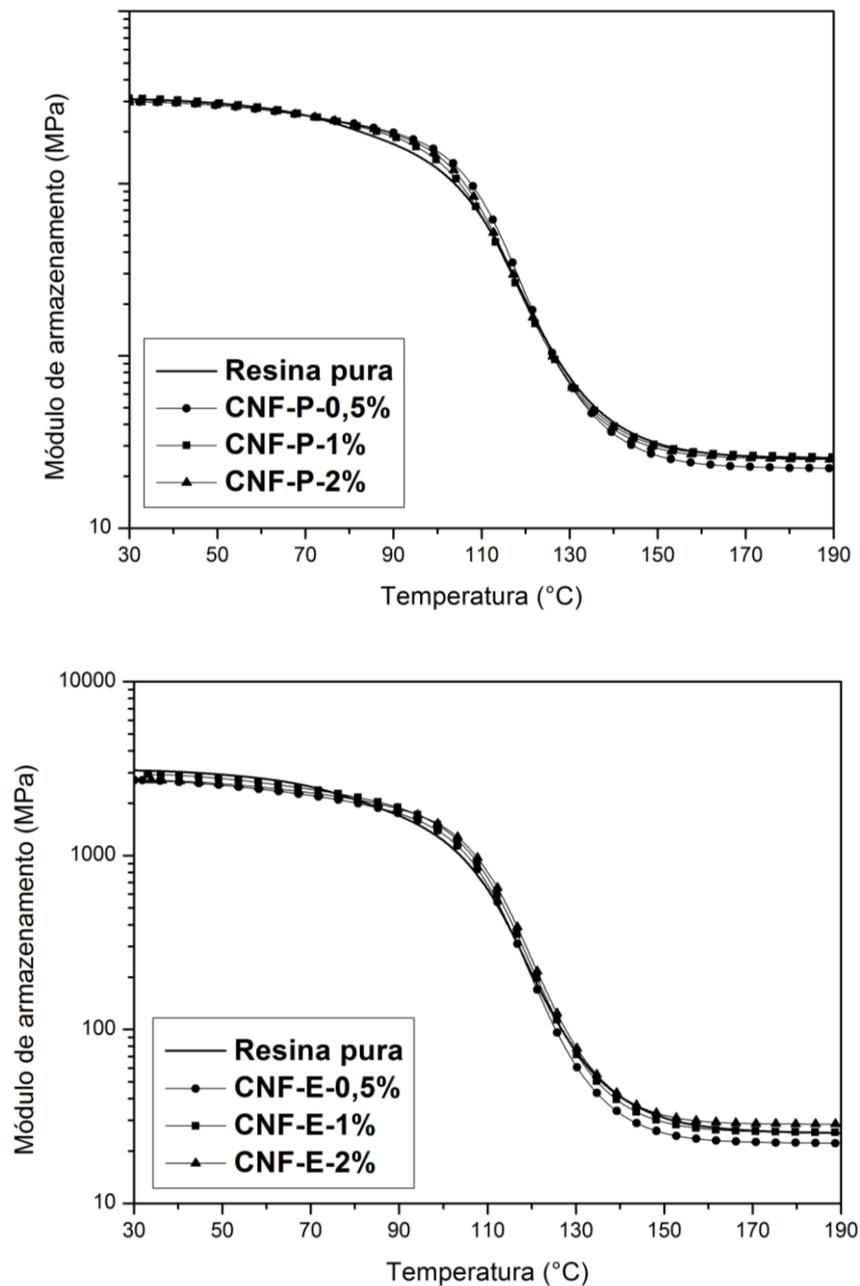
Outros mecanismos podem estar envolvidos na absorção de água pelos compósitos. Estabelecendo uma relação paralela com compósitos reforçados por fibras naturais, extensivamente estudados na literatura, o principal mecanismo de absorção de água está relacionado com as características hidrofílicas das fibras celulósicas. Entretanto, devido à incompatibilidade das mesmas com a matriz, é provável que haja a formação de vazios na interface fibra/matriz, além de trincas no próprio polímero. Dessa forma, criam-se espaços pelos quais a água pode penetrar, aumentando a absorção de água (REDDY *et al.*, 2009; SPINACÉ *et al.*, 2009).

Kargarzadeh *et al.* (2015) obtiveram compósitos de CNC/resina poliéster insaturada (UPR) e avaliaram a absorção de água dos compósitos com CNC e com CNC modificada com o silano 3-aminopropiltrimetoxisilano (APS). A absorção de água foi próxima àquela da resina pura para o compósito CNC-APS/UPR. Além da hidrofobicidade que o silano proporciona à CNC, os autores também atribuem a baixa absorção de água à melhor dispersão, ocorrendo assim menor aglomeração, e à boa adesão interfacial, de modo que a formação de microvazios é dificultada, reduzindo a absorção de água. As fibras deste estudo não foram tratadas, porém a explicação dos autores pode ser adaptada ao comportamento encontrado para o compósito CNF-E-1%. Assim, a menor absorção de água do compósito CNF-E-1% pode ser explicada pela possível melhora na interface CNF/resina poliéster, possivelmente atribuída à melhor dispersão obtida.

### 5.3 Caracterização dinâmico-mecânica dos compósitos

#### 5.2.1 Módulo de armazenamento ( $E'$ )

A Figura 23 apresenta as curvas do módulo de armazenamento dos compósitos CNF-P e CNF-E. O módulo de armazenamento na região vítrea (na faixa de temperatura de, aproximadamente, 30 °C a 60 °C) não varia significativamente para todos os compósitos. À medida que a temperatura aumenta, nota-se o afastamento das curvas dos compósitos da curva da resina pura, especificamente na faixa de temperatura de 80 °C a 120 °C. Esse afastamento está relacionado com a rigidez e com a temperatura de transição vítrea do material ( $T_g$ ) (MENARD, 2008). Ao atingir temperaturas superiores à  $T_g$ , diz-se que os polímeros termorrígidos entram no platô elastomérico (MENARD, 2008). Essa região no gráfico refere-se às temperaturas acima de 140 °C. Observa-se, na região elastomérica, um menor valor de módulo de armazenamento para o compósito CNF-P-0,5%. Os compósitos CNF-P-1% e CNF-P-2% mostram valores semelhantes aos da resina pura para esta propriedade. No platô elastomérico, no entanto, o comportamento é diferente daquele dos compósitos CNF-E. O compósito CNF-E-0,5% teve módulo menor do que o da resina pura, e o compósito CNF-E-1% teve valor quase idêntico ao do polímero puro nessa propriedade. O compósito CNF-E-2%, por sua vez, teve módulo maior do que o da matriz sem reforço.



**Figura 23** - Módulo de armazenamento ( $E'$ ) dos compósitos CNF-P e CNF-E.

Em polímeros termorrígidos, a adição de cargas na matriz pode alterar o módulo na região elastomérica. Geralmente, quanto maior o valor de módulo nessa região mais rígido é o compósito, devido à maior restrição que as fibras impõem ao movimento livre das moléculas do polímero (ORNAGHI *et al.*, 2010; CHIRAYIL *et al.*, 2014a). Nesse caso, é provável que ao adicionar CNF-E haja maior restrição do movimento molecular das cadeias poliméricas (CHIRAYIL *et al.*, 2014a).

No caso dos compósitos CNF-P, no entanto, isso não ocorreu. É comum ocorrer aglomeração das CNFs em matrizes poliméricas, pois se trata de um reforço que apresenta

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

polaridade (OH) em uma matriz essencialmente apolar. A nanocelulose possui uma alta densidade de ligações –OH em sua superfície. A tendência neste material, portanto, é que essas ligações formem outras ligações de hidrogênio com as fibras adjacentes, reduzindo a interação com a matriz polimérica e, conseqüentemente, reduzindo a capacidade de reforço. Além disso, devido ao diâmetro reduzido das nanofibras, uma maior área de superfície é obtida. Isso aumenta a probabilidade de ocorrerem ligações de hidrogênio entre as fibrilas, formando aglomerados muitas vezes irreversíveis, especialmente na ausência de água (WANG, 2008). Dessa forma, a incompatibilidade do reforço com a matriz pode ter sido a causa da inadequada dispersão nos compósitos, resultando na aglomeração da CNF e, conseqüentemente, na diminuição das propriedades mecânicas do material.

A diferença entre o comportamento da CNF-E e CNF-P pode ser justificada pela morfologia da CNF obtida. Enquanto a CNF-P mostrou-se aglomerada, a CNF-E possui rede de fibrilas mais aberta, o que pode ter contribuído para uma melhor dispersão nos compósitos CNF-E em comparação com os compósitos CNF-P.

A partir dos dados obtidos no módulo de armazenamento tornou-se possível calcular o coeficiente de efetividade do reforço dos compósitos (C) (Tabela 7). Esse coeficiente relaciona o módulo de armazenamento do compósito com o módulo de armazenamento da resina pura, com base nos dados de  $E'$  na região vítrea (30 °C) e de  $E'$  na região elastomérica (175 °C) (POTHAN *et al.*, 2003). De modo geral, quanto menores forem os valores encontrados para C maior será a efetividade do reforço (POTHAN *et al.*, 2003; IDICULA *et al.*, 2005).

**Tabela 7 - Coeficiente de efetividade do reforço (C) dos compósitos**

Percentual de reforço (m/m)	$E'_g$ CNF-P (MPa)	$E'_r$ CNF-P (MPa)	C CNF-P (u.a.)	$E'_g$ CNF-E (MPa)	$E'_r$ CNF-E (MPa)	C CNF-E (u.a.)
0,5 %	2987	22,6	1,104	2714	22,4	1,012
1 %	3105	26,2	0,993	2933	25,8	0,949
2 %	2973	25,4	0,977	2711	28,6	0,791

\*Resina pura: C=1.  $E'_g$ : módulo de armazenamento na região vítrea;  $E'_r$ : módulo de armazenamento na região elastomérica.

Nos compósitos CNF-P não foi observada diferença significativa para a efetividade do reforço entre os diferentes percentuais de reforço da resina. Entre os compósitos CNF-E, no entanto, o menor valor encontrado foi para o compósito CNF-E-2%. Como o coeficiente de efetividade do reforço está relacionado diretamente com  $E'$ , espera-se que quanto maior for a

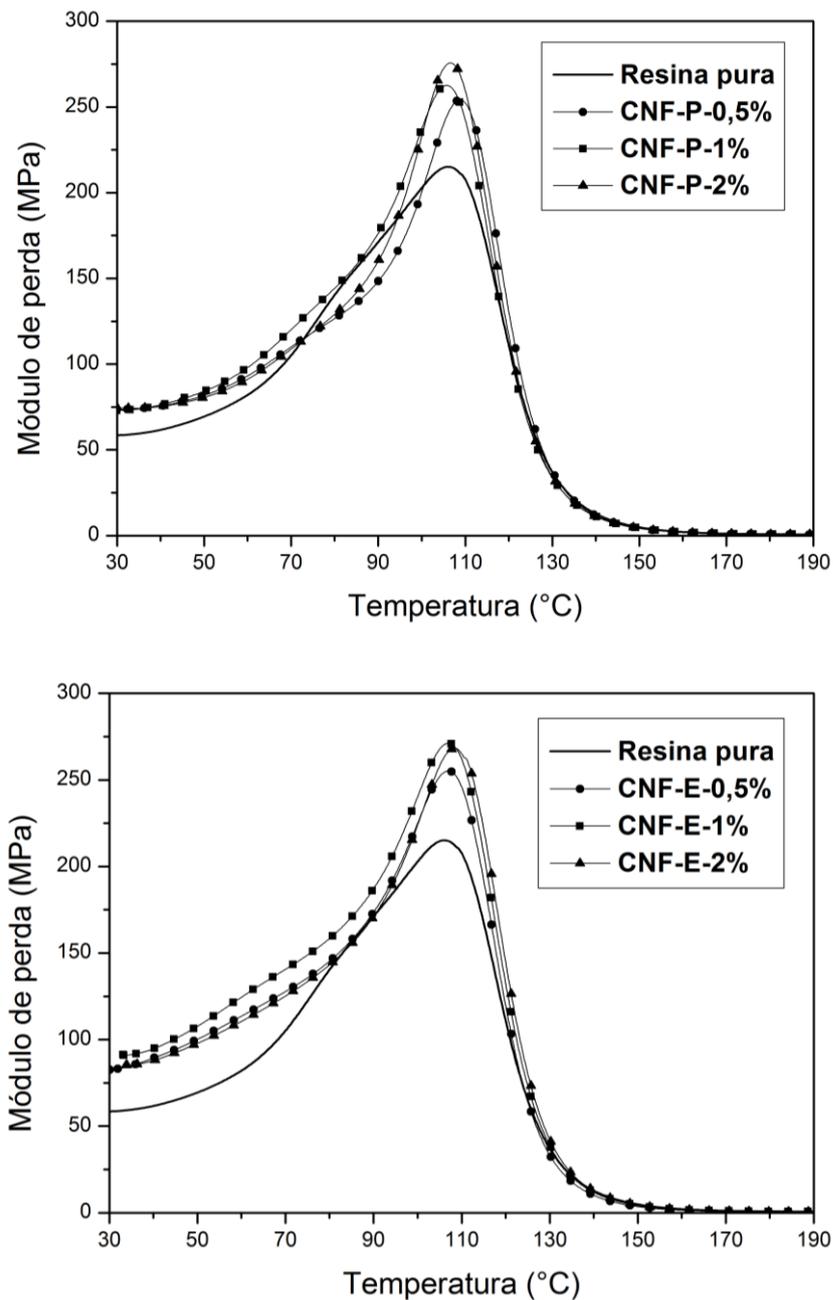
rigidez mais efetivo será o reforço e maior será a transferência de tensão da fibra para a matriz (YU *et al.*, 2010). No caso dos compósitos reforçados apenas por 0,5% (m/m) de CNF, quando a quantidade de fibras aplicada é baixa, a distribuição das mesmas na matriz é pouco eficiente, resultando em muitas regiões onde há somente a matriz. Assim, os valores encontrados para o coeficiente de efetividade podem ser mais elevados (ORNAGHI *et al.*, 2010).

Estudos feitos por Chirayil *et al.* (2014a), por outro lado, mostraram resultados bastante satisfatórios para concentrações baixas de CNC em resina poliéster. O  $E'g$  dos compósitos aumentou 25% em relação à resina poliéster pura apenas com a adição de apenas 0,5% (m/m). Assim, a maior cristalinidade teórica reportada para a CNC em contraste com a quantidade teórica de regiões amorfas da CNF também pode influenciar na rigidez dos compósitos, visto que, de modo geral, quanto maior a cristalinidade das fibras, maior sua rigidez (MOON *et al.*, 2011). Também é possível que a morfologia de cristais ou *whiskers* da CNC, em comparação com a morfologia nanofibrilar de comprimento longo da CNF, possa ter influência significativa nas propriedades dos compósitos.

### 5.2.2 Módulo de perda ( $E''$ )

A Figura 24 apresenta os resultados para o módulo de perda dos compósitos estudados. A intensidade do módulo de perda está relacionada com a dissipação de energia do compósito na interface fibra/matriz, entre outros. Os fatores de perda são mais sensíveis aos movimentos das cadeias moleculares (POTHAN *et al.*, 2003). O módulo de perda aumenta até atingir a  $T_g$ , e então decresce com o aumento da temperatura (HUDA *et al.*, 2008; CHEN *et al.*, 2011). Nos compósitos CNF-P estudados, todos os valores de  $E''$  encontrados foram superiores ao da resina pura, e aumentaram conforme foi incorporado reforço do polímero.

A maior intensidade do pico de  $E''$ , nesse caso, pode ocorrer devido à inibição do processo de relaxação dos compósitos causado pelo elevado número de segmentos de cadeia e maior volume livre à medida que as nanofibras são adicionadas. Além disso, o atrito interno pode aumentar a energia dissipada (ROMANZINI *et al.*, 2012). Assim como os compósitos CNF-P, os compósitos CNF-E também exibiram valores de módulo de perda superiores aos da resina pura. A maior altura de pico de  $E''$  foi encontrada para o compósito CNF-E-1%.



**Figura 24** - Módulo de perda ( $E''$ ) dos compósitos CNF-P e CNF-E

A partir dos valores de temperatura no pico do módulo de perda é possível obter a  $T_g$  do material (ROMANZINI *et al.*, 2012). A Tabela 8 apresenta esses valores, e a  $T_g$  aumentou para o compósito CNF-P-05%. Já nos compósitos CNF-E, a maior  $T_g$  foi encontrada para o compósito CNF-E-2%. Segundo Romanzini *et al.* (2013), o aumento da  $T_g$  pode ser explicado pela maior restrição do movimento livre das moléculas de polímeros causados pela adição de nanofibras.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

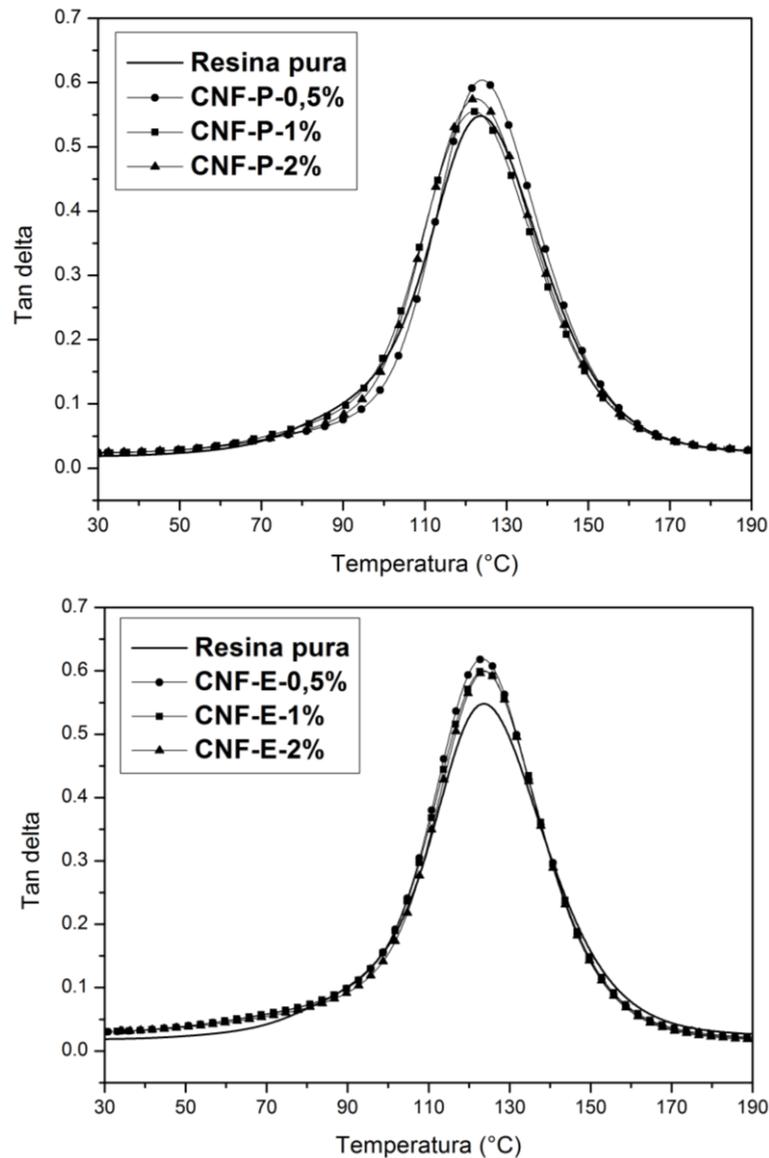
**Tabela 8** - Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos compósitos (a partir do pico de  $E''$ )

Percentual de reforço (m/m)	$T_g$ (°C)	
	CNF-P	CNF-E
0,5 %	108,8	107,0
1 %	105,7	106,9
2 %	106,5	108,6

\* $T_g$  resina pura: 106,2 °C.

5.2.3 Amortecimento (*tan delta*)

As curvas do fator de amortecimento (*tan delta*) dos compósitos CNF-P e CNF-E são apresentadas na Figura 25.

**Figura 25** - Curvas de amortecimento (*tan delta*) dos compósitos CNF-P e CNF-E.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em todos os compósitos observa-se apenas um pico de tan delta, relativo a um processo de relaxação associado à transição  $\alpha$  do estado vítreo para o estado elastomérico (ORNAGHI *et al.*, 2010). A incorporação de reforço na matriz promove a restrição do movimento livre das moléculas do polímero, e uma maior transferência de tensão da matriz para o reforço. Se o reforço é efetivo, menor dissipação de energia pode ocorrer, e assim a altura do pico é, teoricamente, menor (PISTOR *et al.*, 2010; ROMANZINI *et al.*, 2013). No caso dos compósitos estudados, todos os valores para a altura de pico foram superiores àqueles encontrados para a resina pura.

Visakh *et al.* (2012) também observaram um aumento do pico de tan delta para compósitos de borracha natural e *nanowhiskers* de celulose na concentração de 2,5% (m/m). Os autores, entretanto, não encontraram uma explicação para justificar esse fenômeno. Pistor *et al.* (2010) estudaram o efeito da adição de nanoargilas em matriz de poli[(etileno)-co-(acetato de vinila)] (EVA). Segundo os autores, o aumento no valor do pico de tan delta pode ser atribuído à maior área de contato devido à melhor distribuição do nanoreforço. Obviamente, sistemas com argilas são muito diferentes de sistemas com nanopartículas. Entretanto, como existem poucos estudos sobre essa propriedade em compósitos de nanocelulose, essa pode ser uma possível explicação.

A partir das curva de tan delta é possível calcular a altura do pico e a largura do pico à meia altura, bem como obter a  $T_g$  do material. Esses valores estão dispostos na Tabela 9.

**Tabela 9** - Altura do pico, largura do pico à meia-altura e temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos compósitos CNF-P e CNF-E

Percentual de reforço (m/m)	CNF-P			CNF-E		
	Altura do pico	Largura do pico à meia altura (°C)	$T_g$ (°C)	Altura do pico	Largura do pico à meia altura (°C)	$T_g$ (°C)
0,5 %	0,579	30,782	124,1	0,600	31,125	123,3
1 %	0,532	33,433	122,1	0,579	25,955	123,6
2 %	0,550	32,608	122,4	0,582	30,787	123,9

\*Resina pura: altura do pico: 0,52; largura do pico à meia altura: 33,403 °C;  $T_g = 123,5$  °C

A largura do pico é representativa da homogeneidade do sistema. De um modo geral, os compósitos mostraram largura de pico menor do que resina pura, sendo o menor valor encontrado para CNF-E-1%. De acordo com Vennerberg *et al.* (2014), picos mais estreitos podem indicar uma distribuição mais homogênea da relaxação dos segmentos de cadeia nos

compósitos. Pistor *et al.* (2010) atribuíram o pico mais estreito à obtenção de um sistema mais esfoliado, no caso de nanoargilas.

A temperatura de transição vítrea dos compósitos foi avaliada. O deslocamento da  $T_g$  para maiores temperaturas indica a redução da mobilidade das cadeias poliméricas, podendo resultar em melhor adesão na interface fibra/matriz (SHANMUGAN; THIRUCHITRAMBALAM, 2013). No caso dos compósitos obtidos neste estudo, no entanto, não houve aumento significativo da  $T_g$ . Assim, não houve redução significativa da mobilidade molecular e nem aumento da rigidez, como evidenciado pelos resultados obtidos para o módulo de armazenamento apresentados anteriormente.

O fator de adesão dos compósitos é um parâmetro que pode ser calculado a partir dos valores dos picos de tan delta, e considera o amortecimento relativo do compósito e do polímero, bem como a fração de reforço utilizada. Interações mais fortes entre reforço e polímero tendem a reduzir a mobilidade macromolecular na interface fibra/matriz, gerando menores valores de tan delta. Dessa forma, menores valores de A indicam melhor adesão, e o limite para a ausência de adesão é  $A=0$  (ROMANZINI *et al.*, 2013). O fator de adesão dos compósitos está apresentado na Tabela 10. Os valores de A tendem a aumentar à medida que as nanofibras são incorporadas em ambos os compósitos. Os menores valores são encontrados para os compósitos CNF-E. De acordo com a literatura, menores valores representam melhor adesão (CORREA *et al.*, 2007; ORNAGHI *et al.*, 2010). Embora tenha sido observada uma tendência de aumento conforme é incorporado o reforço à resina poliéster, os compósitos CNF-E ainda mostraram adesão superior aos compósitos CNF-P.

**Tabela 10** - Fator de adesão (A) dos compósitos CNF-P e CNF-E

Percentual de reforço (m/m)	Fator de adesão A	
	CNF-P	CNF-E
0,5 %	0,2233	0,1840
1 %	0,5379	0,4578
2 %	2,4688	1,6894

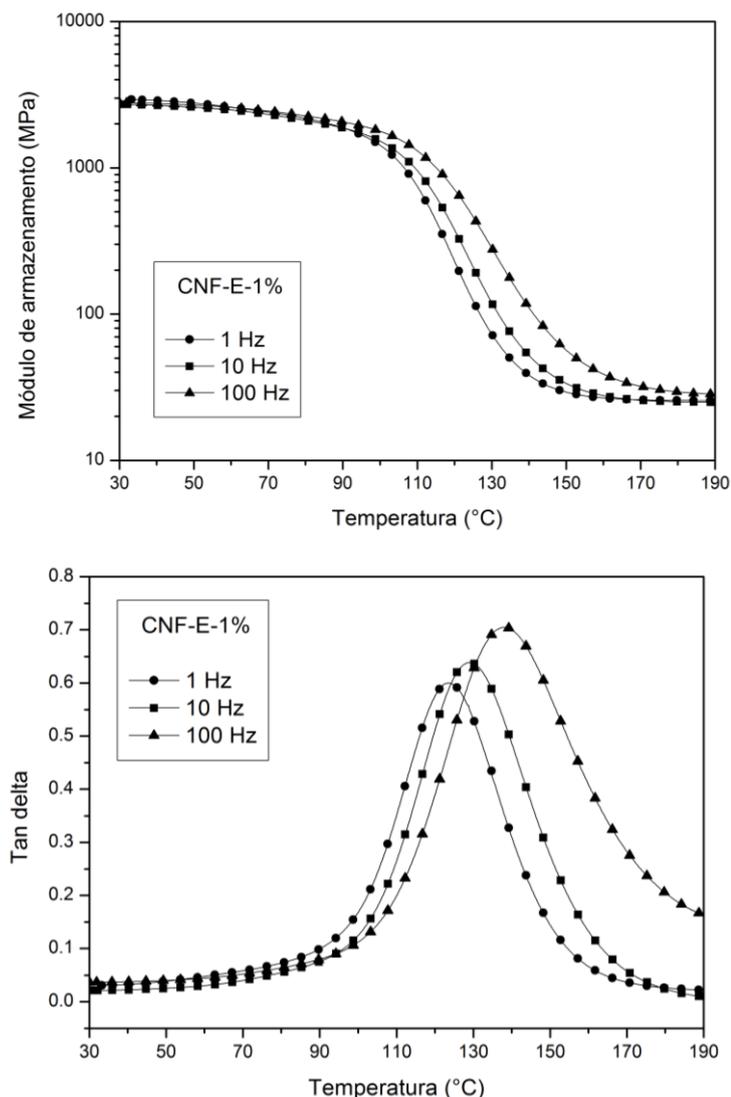
#### 5.2.4 Efeitos da frequência

As propriedades viscoelásticas dos materiais dependem da temperatura e da frequência do ensaio. Se um material é submetido a uma tensão constante, o módulo elástico tende a diminuir depois de certo tempo. Esse comportamento se dá devido ao fato de que o material sofre um rearranjo molecular para minimizar as tensões localizadas. Assim, as medidas de

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

módulo elástico que a análise dinâmico-mecânica fornece em um curto período de tempo (alta frequência) resultam em valores mais elevados de módulo, em picos mais altos de tan delta e, geralmente, a  $T_g$  é deslocada para temperaturas mais elevadas (ORNAGHI *et al.*, 2010; ROMANZINI *et al.*, 2012; STARK, 2013). A Figura 26 mostra a influência da frequência no módulo de armazenamento e no amortecimento (tan delta) do compósito CNF-E-1%.

Não é possível observar uma tendência clara na região vítrea do módulo de armazenamento. Entretanto, com a proximidade da  $T_g$ , nota-se o afastamento da curva em direção às temperaturas mais altas. O pico de tan delta também é deslocado para temperaturas mais elevadas. Isso ocorre porque, em altas frequências – isto é, em um tempo menor – há um decréscimo nas movimentações rotacionais e translacionais dos segmentos de cadeia, que requerem maior energia para iniciar a movimentação (ROMANZINI *et al.*, 2012).



**Figura 26** - Efeito da frequência no módulo de armazenamento (a) e amortecimento (b) do compósito CNF-E-1%

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos valores encontrados para o deslocamento da  $T_g$  em várias frequências torna-se possível obter a energia de ativação da transição  $\alpha$  das cadeias, assumindo linearidade da equação de Arrhenius. Os valores estão dispostos na Tabela 11. A energia de ativação é uma medida aproximada da energia requerida para iniciar a movimentação dos segmentos de cadeia dos polímeros (ORNAGHI *et al.*, 2010). À exceção do compósito CNF-P-1%, todos os outros compósitos tiveram maior energia de ativação do que o polímero puro. Os maiores valores de  $E_a$  foram para os compósitos CNF-E, sendo a maior  $E_a$  do compósito CNF-E-1%.

**Tabela 11-** Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e energia de ativação ( $E_a$ ) dos compósitos

Compósito	$T_{g, 1 \text{ Hz}}$	$T_{g, 10 \text{ Hz}}$	$T_{g, 100 \text{ Hz}}$	$E_a$ (kJ/mol)	$R^2$
CNF-P 0,5%	124,1	131,9	140,9	374,6	0,999
CNF-P 1%	122,1	130,3	141,3	325,1	0,995
CNF-P 2%	122,4	129,7	139,9	355,1	0,993
CNF-E 0,5%	123,3	129,7	138,8	400,3	0,992
CNF-E 1%	123,6	129,4	137,9	432,5	0,990
CNF-E 2%	123,8	130,0	138,7	417,1	0,993

\*Resina pura:  $E_a = 344$  kJ/mol (ROMANZINI, 2012).

O aumento da energia de ativação pode estar relacionado com a rigidez do reforço ou com a interação fibra/matriz (ORNAGHI *et al.*, 2010; ROMANZINI *et al.*, 2012). Assim, é possível que os compósitos CNF-E, especialmente o compósito CNF-E-1%, tenham maior interação na interface fibra/matriz, resultado corroborado pelo módulo de armazenamento e coeficiente de efetividade do reforço.

### 5.4 Caracterização termomecânica dos compósitos

As propriedades termomecânicas dos compósitos estão dispostas na Tabela 12. Foram avaliados os coeficientes de expansão térmica (CET) médios dos compósitos em três faixas de temperatura: no início da expansão térmica (40-80°C), antes da  $T_g$  (80-120°C) e após a  $T_g$  (120-160°C), com base nos dados obtidos pela análise de pico de tan delta a 1 Hz na Tabela 11 apresentada anteriormente.

**Tabela 12** - Coeficiente de expansão térmica dos compósitos

Compósito	CET ( $10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ )	CET ( $10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ )	CET ( $10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ )
	40 °C – 80 °C	80 °C – 120 °C	120 °C – 160 °C
Resina	6,8	107,7	141,8
CNF-P-0,5%	54,6	94,4	137,2
CNF-P-1%	54,3	101,6	139,9
CNF-P-2%	50,9	106,8	148,4
CNF-E-0,5%	3,5	92,8	149,8
CNF-E-1%	53,4	83,9	121,1
CNF-E-2%	10,9	75,1	128,3

Em materiais poliméricos, especialmente resinas termorrígidas, o CET é uma propriedade termofísica importante principalmente para aplicações em engenharia. Um CET baixo é desejável para obter maior estabilidade dimensional (WARRIER *et al.*, 2010). A parte cristalina da CNF, por exemplo, possui um CET de aproximadamente  $0,1 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$  na direção longitudinal (LI *et al.*, 2014).

Na faixa inicial de temperatura, não há correlação clara entre o percentual de CNF nos compósitos e a expansão térmica inicial. O CET aumenta em todos os compósitos em relação à resina pura, com exceção do compósito CNF-E-0,5%. A variação nos valores de CET também foi encontrado por Chieruzzi *et al.* (2013) ao avaliar compósitos poliéster/montmorilonita. Os autores atribuíram esse fenômeno à aglomeração do nanorreforço. Ainda, Hossain *et al.* (2013) explicam que o CET na região vítrea está relacionado à dilatação das cadeias moleculares e aos fenômenos de dilatação do volume livre, daí a possível variabilidade no comportamento encontrado.

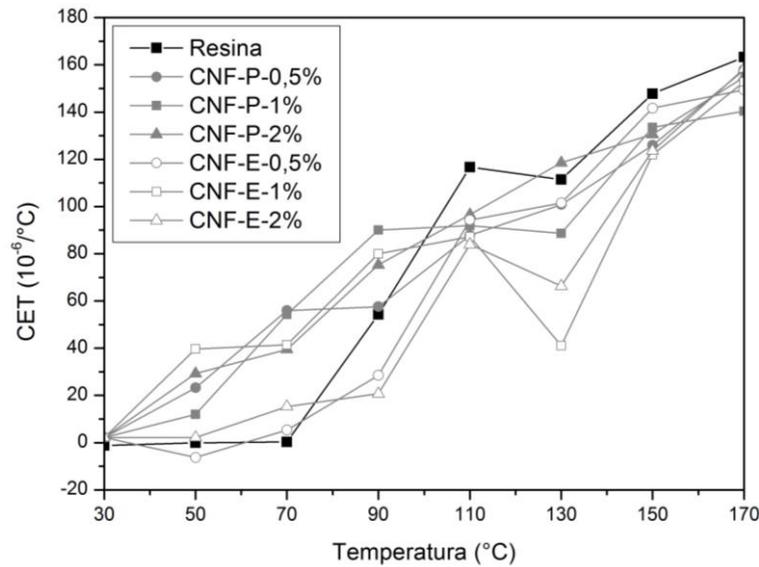
Assim, é possível que tenha ocorrido aglomeração da CNF na resina poliéster. A literatura não aborda o comportamento de expansão térmica em compósitos termorrígidos com nanocelulose nessa faixa de temperatura.

Na segunda faixa de temperatura analisada, próxima da  $T_g$ , o CET aumenta consideravelmente em relação à primeira faixa de temperatura. Também, todos os compósitos exibiram menor expansão térmica do que a resina pura. Nos compósitos CNF-P, a tendência foi o aumento do CET com a adição de CNF. Já nos compósitos CNF-E, o CET diminuiu à medida que o reforço foi incorporado ao polímero, e os valores encontrados foram ainda menores do que os obtidos nos compósitos CNF-P. Os menores CET encontrados foram para os compósitos CNF-E-1% e CNF-E-2%.

A partir de aproximadamente 80°C, segundo os gráficos obtidos para E' (Figura 25), ocorre o início da transição do estado vítreo para o estado elastomérico dos compósitos. Nessa transição, com o aumento da temperatura, as cadeias moleculares podem mover-se livremente em um espaço maior – resultado da expansão térmica. A adição de reforço no polímero puro reduz a movimentação dos segmentos de cadeia na resina poliéster, contribuindo para a redução do CET (HOSSAIN *et al.*, 2013). Dessa forma, é provável que os reais efeitos da adição de nanoreforço em um polímero sejam mais evidentes ao se aproximar da T<sub>g</sub>, entrando na região elastomérica. Ainda nesta região, o melhor comportamento nessa propriedade para os compósitos CNF-E pode ser atribuído à morfologia das nanofibras, como discutido extensivamente no módulo de armazenamento, e como observado nas micrografias da Figura 16.

Na terceira e última faixa de temperatura avaliada, na extensão que compreende a T<sub>g</sub> e toda a extensão da região elastomérica de fato, a mesma tendência observada para a segunda faixa de temperatura foi observada, à exceção do compósito CNF-E-1%, que teve o menor CET nessa região - 14% menor do que a resina pura. Ainda nessa região, os compósitos CNF-P-2% e CNF-E-0,5% tiveram maior CET. Nesse caso, a única explicação é a de que, no caso do compósito CNF-E-0,5%, o percentual mássico de CNF não foi suficiente para que houvesse restrição no movimento livre dos segmentos de cadeias moleculares. Já para o compósito CNF-P-2% se aceita que há um limite de nanoreforço que pode ser adicionado à matriz sem que haja aglomeração ou emaranhamento - no caso das nanofibrilas teoricamente longas da CNF-P (CHIERUZZI *et al.*, 2013). Evidencia-se, assim, que uma pequena concentração de CNF-E pode reduzir a expansão térmica da resina poliéster pura.

Foram avaliados os CETs dos compósitos durante toda a faixa de temperatura, com uma variação de 20 °C (Figura 27). Confirma-se, portanto, a tendência inicial de variabilidade do CET para todos os compósitos em relação à resina pura. Entretanto, ao entrar na faixa de temperatura de aproximadamente 80-90°C, observa-se um aumento rápido do CET da resina pura, enquanto há uma atenuação desse aumento nos compósitos. Assim, fica claro o efeito de restrição da mobilidade das cadeias com a adição de um nanoreforço ao polímero puro. Na temperatura de 130°C, observa-se que o compósito CNF-E-1% teve melhor comportamento nessa propriedade, com uma redução de aproximadamente 60% da expansão térmica em relação à resina pura.



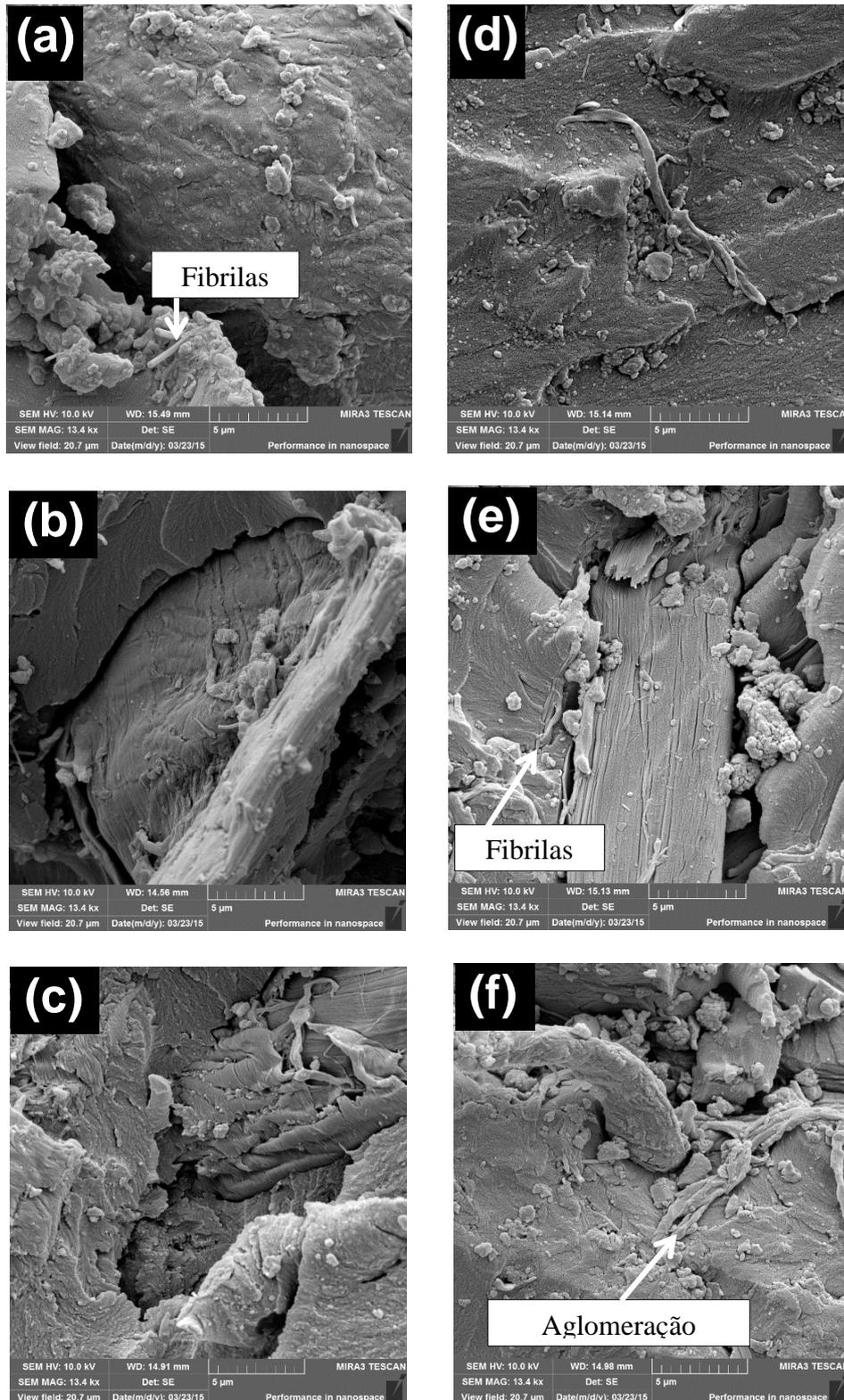
**Figura 27** - Variação do CET dos compósitos com a temperatura

### 5.5 FEG-SEM dos compósitos

A Figura 28 mostra as micrografias obtidas para os compósitos CNF-P e CNF-E. Em todos os compósitos é possível observar a presença de uma interface entre a CNF e a resina poliéster devido à incompatibilidade do reforço com a matriz. Nos compósitos CNF-P, nota-se a presença de aglomerados de fibras maiores do que aqueles observados nos compósitos CNF-E. Essas fibrilas maiores e aglomeradas possuem uma largura aproximada de 10-15  $\mu\text{m}$ , como é possível observar no compósito CNF-P-1% (Figura 28b). Nos compósitos CNF-P, pode-se ainda destacar que, conforme observado nas Figuras 21a e 21c discutidas na seção 5.1.5, a aglomeração das CNFs ainda após a secagem supercrítica e a ausência da formação de uma rede aberta de fibrilas podem ter contribuído para a maior ocorrência de ligações de hidrogênio entre as CNFs, resultando em fibras ainda maiores na matriz polimérica. Ainda assim, é possível notar a presença de algumas fibrilas menores e individualizadas, tais como no compósito CNF-P-0,5% (Figura 28a). Portanto, é possível que nem todo o reforço tenha sofrido aglomeração. Já nos compósitos CNF-E, ainda podem ser observados alguns aglomerados de fibras, mas com tamanho menor do que aqueles presentes nos compósitos CNF-P. Ainda são observadas fibrilas maiores, como é o caso do compósito CNF-E-1%, e aglomerados de tamanho reduzido, como em CNF-E-0,5% e CNF-E-2%. Ao contrário do que ocorreu com a CNF-P, a CNF-E não sofreu aglomeração no momento da secagem. Portanto, tal fato pode ter contribuído para a melhor dispersão e tamanho reduzido das fibras no compósito, corroborados pela maior energia de ativação da transição  $\alpha$ , menor CET e menor

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

largura de pico à meia-altura, característicos de um sistema mais disperso e homogêneo. De um modo geral, no entanto, não foram obtidos nanocompósitos, visto que a largura observada das fibras foi superior a 100 nm.



**Figura 28** - Micrografias dos compósitos obtidos: CNF-P-0,5% (a); CNF-P-1% (b); CNF-P-2% (c); CNF-E-0,5% (d); CNF-E-1% (e); CNF-E-2% (f).

## 6 CONCLUSÕES

- Foi possível obter nanofibras de celulose a partir dos resíduos secos de celulose de *Pinus sp.* e de *Eucalyptus sp.* utilizando apenas o processo de micronização mecânica. Foram obtidas fibras com diâmetro aproximado de 70-90 nm mesmo após secagem.
- A polpa de *Eucalyptus sp.* mostrou maior teor de  $\alpha$ -celulose, o que pode ser vantajoso para as propriedades dos compósitos;
- A composição química das fibras não foi significativamente alterada durante os processos de micronização e de secagem supercrítica. As CNFs obtidas são menos estáveis termicamente do que o material de origem. A diminuição da estabilidade térmica, no entanto, não é significativa para o processo;
- A cristalinidade das fibras diminuiu após o processo de micronização. A CNF-E teve maior cristalinidade, sendo assim uma alternativa melhor a ser usada em compósitos;
- A densidade dos compósitos não foi significativamente alterada. O menor percentual de água absorvida foi do compósito CNF-E-1%;
- O módulo de armazenamento não foi significativamente alterado nos compósitos CNF-P, e foi maior no compósito CNF-E-2%, podendo a CNF-E ser um reforço mais efetivo;
- A  $T_g$  não foi significativamente alterada nos compósitos, e os valores de altura de pico de tan delta foram maiores em relação a resina pura em todos os compósitos;
- Houve melhor dispersão aparente nos compósitos CNF-E-1%, evidenciada pela presença de um sistema mais homogêneo;
- A energia de ativação foi maior no compósito CNF-E-1%, o que pode denotar melhor interação entre a resina e o reforço;
- A estabilidade térmica foi maior nos compósitos CNF-E, sendo o menor valor encontrado para CNF-E-1%, com uma redução de aproximadamente 60% do CET em 130 °C e redução média do CET de 14,6% na faixa de temperatura após a  $T_g$ ;
- Não foi possível obter nanocompósitos (fibras com diâmetro médio de 5-15  $\mu$ m). No entanto, foi possível observar que restaram fibrilas menores;
- Com base nos resultados obtidos, a celulose de *Eucalyptus sp.* mostrou ser uma alternativa melhor para aplicação em compósitos devido à facilidade de micronização, melhor dispersão e maior cristalinidade, além de ter contribuído para o melhor desempenho nas propriedades de absorção de água e estabilidade térmica.

## REFERÊNCIAS

ABDUL KHALIL, H.P.S.; BHAT, A.H.; IREANA YUSRA, A.F. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 963-979, 2012.

ABDUL KHALIL, H.P.S.; DAVOUDPOUR, Y.; ISLAM, M.I.; MUSTAPHA, A.; SUDESH, K.; DUNGANI R.; JAWAID, M. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 649-665, 2014.

AHREM, H.; PRETZEL, D.; ENDRES, M.; CONRAD, D.; CORSEAU, J.; MÜLLER, H.; JAEGER, R.; KAPS, C.; KLEMM, D.O.; KINNE, R.W. Laser-structured bacterial nanocellulose hydrogels support ingrowth and differentiation of chondrocytes and show potential as cartilage implants. **Acta Biomaterialia**, v. 10, p. 1341-1353, 2014.

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

AL-TURAIIF, H.A. Relationship between tensile properties and film formation kinetics of epoxy resin reinforced with nanofibrillated cellulose. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, p. 477-481, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D792**: Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement. West Conshohocken: 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D570**: Standard Test Method for Water Absorption of Plastics. West Conshohocken: 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D4065**: Standard Practice for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: Determination and Report of Procedures. West Conshohocken: 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E831**: Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials by Thermomechanical Analysis. West Conshohocken: 2014.

ARNOUL-JARRIAULT, B.; LACHENAL, D.; CHIRAT, C.; HEUX, L. Upgrading softwood bleached kraft pulp to dissolving pulp by cold caustic treatment and acid-hot caustic treatment. **Industrial Crops and Products**, v. 65, p. 565-571, 2015.

ASHORI, A.; BABAEI, M.; JONOBI, M.; HAMZEH, Y. Solvent-free acetylation of cellulose nanofibers for improving compatibility and dispersion. **Carbohydrate Polymers**, v. 102, p. 369-375, 2014.

AZIZ, S. H.; ANSELL, M.P.; CLARKE, S.J.; PANTENY, S.R. Modified polyester resins for natural fibre composites. **Composites Science and Technology**, v. 65, n. 3-4, p. 525-535, 2005.

## REFERÊNCIAS

- BASSA, A.G.M.C.; SILVA JR., F.G.; SACON, V.M. Mixtures of *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* and *Pinus taeda* wood chips for kraft pulp production by Lo-Solids® process. **Scientia Florestalis**, n. 75, p. 19-29, 2007.
- BECK, S.; BOUCHARD, J.; BERRY, R. Dispersibility in Water of Dried Nanocrystalline Cellulose. **Biomacromolecules**, v. 13, p. 1486-1494, 2012.
- BESBES, I.; ALILA, S.; BOUFI, S. Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized *Eucalyptus* fibres: Effect of the carboxyl content. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, p. 975-983, 2011.
- BIERMANN, C.J. **Handbook of Pulping and Papermaking**. 2.ed. San Diego: Academic Press, 1996.
- BONFOH, N.; COULIBALY, M., SABAR, H. Effective properties of elastic composite materials with multi-coated reinforcements: A new micromechanical modelling and applications. **Composite Structures**, v. 115, p. 111-119, 2014.
- BRACELPA. **Evolução da Produção Brasileira de Celulose**. Disponível em: <<http://bracelpa.org.br/bra2/?q=node/139>>. Acesso em: 22 abr. 2014.
- CASSU, S.N.; FELISBERTI, M.I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Química Nova**, v. 28, p. 255-263, 2005.
- CHEN, W.; YU, H.; LIU, Y.; CHEN, P.; ZHANG, M.; HAI, Y. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 1804-1811, 2011.
- CHERIAN, A. B.; VARGHESE, L. A.; THACHIL, E. T. Epoxy-modified unsaturated polyester hybrid networks. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 1460-1469, 2007.
- CHERIAN, B. M.; LEÃO, A.L.; SOUZA, S.F.; COSTA, L.M.M.; OLYVEIRA, G.M.; KOTTAISAMY, M.; NAGARAJAN, E.R.; THOMAS, S. Cellulose nanocomposites with nanofibres isolated from pineapple leaf fibers for medical applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, p. 1790-1798, 2011.
- CHIERUZZI, M.; MILIOZZI, A.; KENNY, J.M. Effects of the nanoparticles on the thermal expansion and mechanical properties of unsaturated polyester/clay nanocomposites. **Composites: Part A**, v. 45, p. 44-48, 2013.
- CHIRAYIL, C.J.; MATHEW, L.; HASSAN, P.A.; MOZETIC, M.; THOMAS, S. Rheological behaviour of nanocellulose reinforced unsaturated polyester nanocomposites. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 69, p. 274-281, 2014a.
- CHIRAYIL, C.J.; JOY, J.; MATHEW, L.; MOZETIC, M.; KOETZ, J.; THOMAS, S. Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from *Helicteres isora* plant. **Industrial Crops and Products**, v. 59, p. 27-34, 2014b.
- CORRÊA, A.C.; TEIXEIRA, E.M.; PESSAN, L.A.; MATTOSO, L.H.C. Cellulose nanofibers from curaua fibers. **Cellulose**, v. 17, p. 1183-1192, 2010.

DALMAS, F.; CHAZEAU, L.; GAUTHIER, C.; CAVAILLÉ, J.Y.; DENDIEVEL, R. Large deformation mechanical behavior of flexible nanofiber filled polymer nanocomposites. **Polymer**, v. 47, p. 2802-2812, 2006.

DE ROSA, I.M.; KENNY, J.M.; MANIRUZZAMAN, M.; MONIRUZZAMAN, M.; MONTI, M.; PUGLIA, D.; SANTULLI, C.; SARASINI, F. Effect of chemical treatments on the mechanical and thermal behaviour of okra (*Abelmoschus esculentus*) fibres. **Composites Science and Technology**, v. 71, p. 246-254, 2011.

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

EYHOLZER, C.; BORDEANU, N.; LOPEZ-SUEVOS, F.; RENTSCH, D.; ZIMMERMANN, T.; OKSMAN, K. Preparation and characterization of water-redispersible nanofibrillated cellulose in powder form. **Cellulose**, v. 17, p. 19-30, 2010.

FRONE, A.N.; PANAITESCU, D.M.; DONESCU, D. Some aspects concerning the isolation of cellulose micro- and nano-fibers. **UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science**, v. 73, p. 133-152, 2011.

FU, L.; ZHANG, J.; YANG, G. Present status and applications of bacterial cellulose-based materials for skin tissue repair. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 1432-1442, 2013.

GHAREHKHANI, S.; SADEGHINEZHAD, E.; KAZI, S.N.; YARMAND, H.; BADARUDIN, A.; SAFAEI, M.R.; ZUBIR, M.N.M. Basic effects of pulp refining on fiber properties—A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 115, p. 785-803, 2015.

GORNINSKI, J. P.; DAL MOLIN, D. C.; KAZMIERCZAK, C. S. Comparative assessment of isophthalic and orthophthalic polyester polymer concrete: different costs, similar mechanical properties and durability. **Construction Building Materials**, v. 21, n. 3, p. 546-555, 2007.

GROPPER, S.S.; SMITH, J.L.; GROFF, J.L. **Advanced nutrition and human metabolism**. 5.ed. Belmont: Wadsworth Publishing, 2009.

HIETALA, M.; MATHEW, A.P.; OKSMAN, K. Bionanocomposites of thermoplastic starch and cellulose nanofibers manufactured using twin-screw extrusion. **European Polymer Journal**, v. 49, p. 950-956, 2013.

HOOK, B.A.; HALFAR, J.; BOLLMANN, J.; GEDALOF, Z.; RAHMAN, M.A.; REYES, J.; SCHULZE, D.J. Extraction of  $\alpha$ -cellulose from mummified wood for stable isotopic analysis. **Chemical Geology**, v. 405, p. 19-27, 2015.

HORVATH, A.L. Solubility of Structurally Complicated Materials: I. Wood. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 35, p. 77-92, 2006.

HOSSAIN, M.K.; HOSSAIN, M.E.; DEWAN, M.W.; HOSUR, M.; JEELANI, S. Effects of carbon nanofibers (CNFs) on thermal and interlaminar shear responses of E-glass/polyester composites. **Composites: Part B**, v. 44, p. 313-320, 2013.

- HU, K.; KULKARNI, D.D.; CHOI, I.; TSUKRUK, V.V. Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications. **Progress in Polymer Science**, v. 39, p. 1934-1972, 2014.
- HU, L.; WAN, Y.; HE, F.; LUO, H.L.; LIANG, H.; XIAOLEI, L.; WANG, J. Effect of coupling treatment on mechanical properties of bacterial cellulose nanofibre-reinforced UPR ecocomposites. **Materials Letters**, v. 63, p. 1952-1954, 2009.
- HUDA, M.S.; DRZAL, L.T.; MOHANTY, A.K.; MISRA, M. Effect of fiber surface-treatments on the properties of laminated biocomposites from poly(lactic acid) (PLA) and kenaf fibers. **Composites Science and Technology**, v. 68, p. 424-432, 2008.
- HUNTER, L. CO<sub>2</sub> flow measurement key in CCS schemes. **Power Engineering International**. Disponível em: < <http://www.powerengineeringint.com/articles/print/volume-18/issue-4/features/co2-flow-measurement-key-in-ccs-schemes.html>>. Acesso em: 13 abr 2015.
- IDICULA, M.; MALHOTRA, S.K.; JOSEPH, K.; THOMAS, S. Dynamic mechanical analysis of randomly oriented intimately mixed short banana/sisal hybrid fibre reinforced polyester composites. **Composites Science and Technology**, v. 65, p. 1077-1087, 2005.
- IWAMOTO, S.; NAKAGAITO, A.N.; YANO, H. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 89, p. 461-466, 2007.
- JANKOVIC, B. The kinetic analysis of isothermal curing reaction of an unsaturated polyester resin: Estimation of the density distribution function of the apparent activation energy. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, p. 331-340, 2010.
- JIA, X.; CHEN, Y.; SHI, C.; YE, Y.; ABID, M.; JABBAR, S.; WANG, P.; ZENG, X.; WU, T. Rheological properties of an amorphous cellulose suspension. **Food Hydrocolloids**, v. 39, p. 27-33, 2014.
- JIANG, F.; HSIEH, Y. Chemically and mechanically isolated nanocellulose and their self-assembled structures. **Carbohydrate Polymers**, v. 95, p. 32-40, 2013.
- JOHN, M.J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, p. 343-364, 2008.
- JONOBI, M.; HARUN, J.; TAHIR, P.M.; SHAKERI, A.; SAIFULAZRY, S.; MAKINEJAD, M.D. Physicochemical characterization of pulp and nanofibers from kenaf stem. **Materials Letters**, v. 65, p. 1098-1100, 2011.
- JONOBI, M., MATHEW, A.P., OKSMAN, K. Producing low-cost cellulose nanofiber from sludge as new source of raw materials. **Industrial Crops and Products**, v. 40, p. 232-238, 2012.
- KALITA, E.; NATH, B.K.; AGAN, F.; MORE, V.; DEB, P. Isolation and characterization of crystalline, autofluorescent, cellulose nanocrystals from saw dust wastes. **Industrial Crops and Products**, v. 59, p. 27-34, 2014..

KARGARZADEH, H.; SHELTAMI, R.M.; AHMAD, I.; ABDULLAH, I.; DUFRESNE, A. Cellulose nanocrystal: A promising toughening agent for unsaturated polyester nanocomposite. **Polymer**, v. 15, p. 346-357, 2015.

KASPER, J.C.; FRIESS, W. The freezing step in lyophilization: Physico-chemical fundamentals, freezing methods and consequences on process performance and quality attributes of biopharmaceuticals. **European Journal of Pharmaceutical and Biopharmaceutics**, v. 78, p. 248-263, 2011.

KAUSHIK, A.; SINGH, M.; VERMA, G. Green nanocomposites based on thermoplastic starch and steam exploded cellulose nanofibrils from wheat straw. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, p. 337-345, 2010.

KAUSHIK, A.; SINGH, M. Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from wheat straw using steam explosion coupled with high shear homogenization. **Carbohydrate Research**, v. 346, p. 76-85, 2011.

KLEMM, D.; KRAMER, F.; MORITZ, S.; LINDSTRÖM, T.; ANKERFORS, M.; GRAY, D.; DORRIS, A. Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, p. 5438-5466, 2011.

KORHONEN, J.T.; KETTUNEN, M.; RAS, R.H.; IKKALA, O. Hydrophobic Nanocellulose Aerogels as Floating, Sustainable, Reusable, and Recyclable Oil Absorbents. **Applied Materials & Interfaces**, v. 3, p. 1813-1816, 2011.

LAVOINE, N.; DESLOGES, I.; DUFRESNE, A.; BRAS, J. Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, p. 735-764, 2012.

LEE, Y.Y.; HARRAZ, H.M. (2005). Non-crystalline cellulose and production thereof. **Patente de inovação**. USPTO, US20050272926 A1, Estados Unidos.

LENGOWSKI, E.C.; MUNIZ, G.I.B.; NISGOSKI, S.; MAGALHÃES, W.L.E. Avaliação de métodos de obtenção de celulose com diferentes graus de cristalinidade. **Scientia Forestalis**, v. 41, p. 185-194, 2013.

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

LI, J.; SONG, Z.; LI, D.; SHANG, S.; GUO, Y. Cotton cellulose nanofiber-reinforced high density polyethylene composites prepared with two different pretreatment methods. **Industrial Crops and Products**, v. 59, p. 318-328, 2014.

LIN, N.; DUFRESNE, A. Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect. **European Polymer Journal**, v. 59, p. 302-325, 2014.

LU, J.; ASKELAND, P.; DRZAL, L.T. Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications. **Polymer**, v. 49, p. 1285-1296, 2008.

## REFERÊNCIAS

- LU, N.; OZA, S. Thermal stability and thermo-mechanical properties of hemp-high density polyethylene composites: Effect of two different chemical modifications. **Composites Part B: Engineering**, v. 44, n. 1, p. 484-490, 2013.
- MAISANABA, S.; PICHARDO, S.; PUERTO, M.; PRAENA, D.G.; CAMEÁN, A.M.; JOS, A. Toxicological evaluation of clay minerals and derived nanocomposites: A review. **Environmental Research**, v. 138, p. 233-254, 2015.
- MARTINO, D.C. **Estudo da branqueabilidade e da qualidade de polpas de *Eucalyptus* sp.p de diferentes origens**. 2011. 64 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011.
- MENARD, K.P. **Dynamic mechanical analysis: a practical introduction**, CRC Press, 2008.
- MISHRA, S.; MOHANTY, A.K.; DRZAL, L.T.; MISRA, M.; PARIJA, S.; NAYAK, S.K.; TRIPATHY, S.S. Studies on mechanical performance of biofibre/glass reinforced polyester hybrid composites. **Composites Science and Technology**, Amsterdã, v. 63, n. 10, p. 1377-1385, 2003.
- MISNON, M.I.; ISLAM, M. M.; EPAARACHCHI, J.A.; LAU, K. Potentiality of utilising natural textile materials for engineering composites applications. **Materials & Design**, v. 59, p. 359-368, 2014.
- MITTAL, G.; DHAND, V.; RHEE, K.Y.; PARK, S.J.; LEE, W.R. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 11-25, 2015.
- MOON, R.J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, p. 3941-3994, 2011.
- MORITZ, S.; WIEGAND, C.; WESARG, F.; HESSLER, N.; MÜLLER, F.A.; KRALISCH, D.; HIPLER, U.; FISCHER, D. Active wound dressings based on bacterial nanocellulose as drug delivery system for octenidine. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 471, p. 45-55, 2014.
- NIMERSKERN, L.; ÁVILA, H.M.; SUNDBERG, J.; GATENHOLM, P.; MÜLLER, R.; KATHRYN, S.S. Mechanical evaluation of bacterial nanocellulose as an implant material for ear cartilage replacement. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 22, p. 12-21, 2013.
- ORNAGHI JR., H.L.; BOLNER, A.S.; FIORIO, R.; ZATTERA, A.J.; AMICO, S.C. Mechanical and Dynamic Mechanical Analysis of Hybrid Composites Molded by Resin Transfer Molding. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 118, p. 887-896, 2010.
- PAKOWSKI, Z. Modern methods of drying nanomaterials. **Transport in Porous Media**, v. 66, p. 19-27, 2007.
- PENG, Y.; GARDNER, D.; HAN, Y. Drying cellulose nanofibrils: in search of a suitable method. **Cellulose**, v. 19, p. 91-102, 2012.

PENG, Y.; GARDNER, D.J.; HAN, Y.; KIZILTAS, A.; CAI, Z.; TSHABALALA, M.A. Influence of drying method on the material properties of nanocellulose I: thermostability and crystallinity. **Cellulose**, v. 20, p. 2379-2392, 2013.

PERKIN ELMER. **Dynamic Mechanical Analysis: A Beginner's Guide**. Disponível em: <[http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74546GDE\\_IntroductionToDMA.pdf](http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74546GDE_IntroductionToDMA.pdf)>. Acesso em: 15 jun. 2015.

PIHTILI, H. An experimental investigation of wear of glass fibre–epoxy resin and glass fibre–polyester resin composite materials. **European Polymer Journal**, v. 45, p. 149-154, 2009.

PISTOR, V.; ORNAGHI JR., H.L.; FERREIRA, C.A.; ZATTERA, A.J. Performance of Poly(ethylene-co-vinyl acetate) Nanocomposites Using Distinct Clays. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, p. 462-470, 2010.

POLETTO, M.; ZATTERA, A.J.; FORTE, M.M.C.; SANTANA, R.M.C. Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size. **Bioresource Technology**, v. 109, p. 148-153, 2012.

POTHAN, L.A.; OOMMEN, Z.; THOMAS, S. Dynamic mechanical analysis of banana fiber reinforced polyester composites. **Composites Science and Technology**, v. 63, p. 283-293, 2003.

POTTS, J.R.; DREYER, D.R.; BIELAWSKI, C.W.; RUOFF, R.S. Graphene-based polymer nanocomposites. **Polymer**, v. 52, p. 2-25, 2011.

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

RASSMANN, S.; REID, R.G.; PASKARAMOORTHY, R. Effects of processing conditions on the mechanical and water absorption properties of resin transfer moulded kenaf fibre reinforced polyester composite laminates. **Composites: Part A**, v. 41, n. 11, p. 1612-1619, 2010.

RAQUEZ, J.M.; DELÉGLISE, M.; LACRAMPE, M.F.; KRAWCZAK, P. Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: A critical review. **Progress in Polymer Science**, v. 35, p. 487-500, 2010.

REDDY, K.O.; MAHESWARI, C.U.; REDDY, D.J.P.; RAJULU, A.V. Thermal properties of Napier grass fibers. **Materials Letters**, v. 63, p. 2390-2392, 2009.

ROMANZINI, D. **Desenvolvimento e caracterização mecânica e dinâmico-mecânica de compósitos poliméricos híbridos (vidro/ramie) moldados por transferência de resina**. 2012. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologia) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2012.

ROMANZINI, D.; ORNAGHI JR, H.L.; AMICO, S.C.; ZATTERA, A.J. Preparation and Characterization of Ramie-Glass Fiber Reinforced Polymer Matrix Hybrid Composites. **Materials Research**, v. 15, p. 415-420, 2012.

## REFERÊNCIAS

- ROMANZINI, D.; LAVORATTI, A.; ORNAGHI JR., H.L.; AMICO, S.C.; ZATTERA, A.J. Influence of fiber content on the mechanical and dynamic mechanical properties of glass/ramie polymer composites. **Materials & Design**, v. 47, p. 9-15, 2013.
- ROUISSON, D.; SAIN, M.; COUTURIER, M. Resin transfer molding of hemp fiber composites: optimization of the process and mechanical properties of the materials. *Composites Science and Technology*, Amsterdã, v. 66, n. 7-8, p. 895-906, 2006.
- SANTOS, R.S.; SOUZA, A.A.; DE PAOLI, M.A.; SOUZA, C.M.L. Cardanol-formaldehyde thermoset composites reinforced with buriti fibers: Preparation and characterization. **Composites: Part A**, v. 41, p. 1123-1129, 2010.
- SEGAL, L.; CREELY, J.J.; MARTIN JR, A.E.; CONRAD, C.M. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, p. 786-794, 1959.
- SHANMUGAM, D.; THIRUCHITRAMBALAM, M. Static and dynamic mechanical properties of alkali treated unidirectional continuous Palmyra Palm Leaf Stalk Fiber/jute fiber reinforced hybrid polyester composites. **Materials & Design**, v. 50, p. 533-542, 2013.
- SHI, Z.; ZHANG, Y.; PHILIPS, G.O.; YANG, G. Utilization of bacterial cellulose in food. **Food Hydrocolloids**, v. 35, p. 539-545, 2014.
- SPENCE, K.L.; VENDITTI, R.A.; HABIBI, Y.; ROJAS, O.J.; PAWLAK, J.J. The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: Mechanical processing and physical properties. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 5961-5968, 2010.
- SPINACÉ , M.A.S.; LAMBERT, C.S.; FERMOSELLI, K.G.; DE PAOLI, M.A. Characterization of lignocellulosic curaua fibres. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 47-53, 2009.
- SREEKUMAR, P.A.; JOSEPH, K.; UNNIKRISHNAN, G.; THOMAS, S. A comparative study on mechanical properties of sisal-leaf fibre-reinforced polyester composites prepared by resin transfer and compression moulding techniques. **Composites Science and Technology**, v. 67, p. 453-461, 2007.
- STARK, W. Investigation of the curing behaviour of carbon fibre epoxy prepreg by Dynamic Mechanical Analysis DMA. **Polymer Testing**, v. 32, p. 231-239, 2013.
- STELTE, W.; SANADI, A.R. Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibers from Two Commercial Hardwood and Softwood Pulps. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 48, p. 11211-11219, 2009.
- STRONG, B. **Plastics: Materials and Processing**, Editora Prentice Hall, p. 222-228, 1996.
- STRONG, B. **Fundamentals of Composite Manufacturing: Materials, Methods and Applications**, Editora Society of Manufacturing Engineers, 2008.

TANAKA, R.; SAITO, T.; ISOGAI, A. Cellulose nanofibrils prepared from softwood cellulose by TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub> systems in water at pH 4.8 or 6.8. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 51, p. 228-234, 2012.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T-203 CM-99**. Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp, Test Method. Atlanta, 1999.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T-236 OM-06**. Kappa number of pulp, Test Method. Atlanta, 2006.

TONOLI, G.H.D.; TEIXEIRA, E.M.; CORRÊA, A.C.; MARCONCINI, J.M.; CAIXETA, L.A.; PEREIRA-DA-SILVA, M.A.; MATTOSO, L.H.C. Cellulose micro/nanofibres from *Eucalyptus* kraft pulp: Preparation and properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, p. 80-88, 2012.

VARGAS, M.A.; SACHSENHEIMER, K.; GUTHAUSEN, G. In-situ investigations of the curing of a polyester resin. **Polymer Testing**, v. 31, p. 127-135, 2012.

VENNERBERG, D.; RUEGER, Z.; KESSLER, M.R. Effect of silane structure on the properties of silanized multiwalled carbon nanotube-epoxy nanocomposites. **Polymer**, v. 55, p. 1854-1865, 2014.

VERACEL. **Produção de celulose**. Disponível em: <<http://www.veracel.com.br/default.aspx?tabid=111>>. Acesso em: 23 maio 2014.

VILA, C.; ROMERO, J.; FRANCISCO, J.L.; GARROTE, G.; PARAJÓ, J.C. Extracting value from *Eucalyptus* wood before kraft pulping: Effects of hemicelluloses solubilization on pulp properties. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 5251-5254, 2011.

VISAKH, P.M.; THOMAS, S.; OKSMAN, K.; MATHEW, A.P. Cellulose Nanofibres and Cellulose Nanowhiskers Based Natural Rubber Composites: Diffusion, Sorption, and Permeation of Aromatic Organic Solvents. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 124, p. 1614-1623, 2012.

WANG, B. **Dispersion of cellulose nanofibers in biopolymer based nanocomposites**. 2008. 157 p. Tese (Doctor of Philosophy – Graduate Faculty of Forestry) – Universidade de Toronto, Toronto, 2008.

WARRIER, A.; GODARA, A.; ROCHEZ, O.; MEZZO, L.; LUIZI, F.; GORBATIKH, L.; LOMOV, S.V.; VANVUURE, A.W.; VERPOEST, I. The effect of adding carbon nanotubes to glass/epoxy composites in the fibre sizing and/or the matrix. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, p. 532-538, 2010.

YOUSEFI, H.; FAEZIPOUR, M.; HEDJAZI, S.; MOUSAVI, M.M.; AZUSA, Y.; HEIDARI, A.H. Comparative study of paper and nanopaper properties prepared from bacterial cellulose nanofibers and fibers/ground cellulose nanofibers of canola straw. **Industrial Crops and Products**, v. 43, p. 732-737, 2013.

YU, T.; REN, J.; LI, S.; YUAN, H.; LI, Y. Effect of fiber surface-treatments on the properties of poly(lactic acid)/ramie composites. **Composites: Part A**, v. 41, p. 499-505, 2010.

REFERÊNCIAS

---

ZHAO, J.; ZHANG, W.; ZHANG, X.; ZHANG, X.; LU, C.; DENG, Y. Extraction of cellulose nanofibrils from dry softwood pulp using high shear homogenization. **Carbohydrate Polymers**, v. 97, p. 695-702, 2013.

ZIMMERMANN, T.; PÖHLER, E.; GEIGER, T. Cellulose Fibrils for Polymer Reinforcement. **Advanced Engineering Materials**, v. 6, p. 754-761, 2004.