

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
CÂMPUS MEDIANEIRA

MARCILENE NEUMANN SCHOELER

**SÍNTESE DE *NANOWISKERS* DE FIBRA DE MANDIOCA:  
FORMAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS COM ÁLCOOL POLIVINÍLICO**

DISSERTAÇÃO

**MEDIANEIRA  
2016**

MARCILENE NEUMANN SCHOELER

**SÍNTESE DE *NANOWISKERS* DE FIBRA DE MANDIOCA:  
FORMAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS COM ÁLCOOL POLIVINÍLICO**

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do Grau Mestre em Tecnologias Ambientais, do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais – PPGTAMB – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Câmpus Medianeira.

Orientador: Dr. Paulo Rodrigo Stival Bittencourt

Co-orientador: Dr. César Vanderlei Deimling

**MEDIANEIRA  
2016**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

SC364  
s

SCHOELER, Marcilene Neumann

Síntese de Nanowiskers de fibra de mandioca: formação de nanocompósitos com álcool polivinílico/Marcilene Neumann Schoeler– 2016.

79 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Dr. Paulo Rodrigo Stival Bittencourt

Coorientador: Dr. César Vanderlei Deimling.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais. Medianeira, 2016.

Inclui bibliografias.

1.Bagaço. 2.Fontes Alternativas. 3.Celulose 4. Tecnologias Ambientais- Dissertações. I. Bittencourt, Paulo Rodrigo Stiva. orient. II.Deimling, César Vanderlei coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambientais. IV. Título.

CDD: 600

Biblioteca Câmpus Medianeira  
Fernanda Cristina Gazolla Bem dos Santos 9/1735



## TERMO DE APROVAÇÃO

### SÍNTESE DE *NANOWHISKERS* DE FIBRA DE MANDIOCA: FORMAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS COM ÁLCOOL POLIVINÍLICO

Por

**MARCILENE NEUMANN SCHOELER**

Essa dissertação foi apresentada às 14:00 horas, do dia dez de agosto de dois mil e dezesseis, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Tecnologias Ambientais, Linha de Pesquisa Tecnologias de Tratamento e Valorização de Resíduos, no Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

---

Prof. Dr. Paulo Rodrigo Stival Bittencourt (Orientador – PPGTAMB)

---

Prof. Dr. César Vanderlei Deimling (Coorientador – PPGTAMB)

---

Prof. Dr. Fernando Reinoldo Scremin (Membro Interno – UTFPR)

---

Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski (Membro Externo – UNIOESTE/Toledo)

**A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Programa**

*Dedico esta dissertação especialmente a minha  
família, minha mãe Iracema, meu esposo Laércio e ao  
meu filho querido Lucas.*

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus, minha fortaleza de todos os dias. Obrigada Meu mestre ontem, hoje e sempre.

A minha família, Laércio e Lucas, que souberam compreender com carinho os momentos de minha ausência.

Agradeço a minha mãe, heroína e batalhadora, que por tantas vezes substituiu-me em meu lar, enquanto estava ausente.

Muito especialmente, agradeço ao meu orientador Dr. Paulo Rodrigo Stival Bittencourt, pela disponibilidade, paciência, ensinamentos, correções e incentivos.

Ao meu co-orientador Dr. César Vanderlei Deimling, pela atenção, confiança e dedicação no desenvolvimento desse trabalho.

Agradeço ao Dr. Fernando Reinoldo Scremin, pelo empenho e dedicação, juntamente com sugestões e discussões para realização deste trabalho.

Agradeço ao acadêmico Leonardo Campestrini Furst, pela ajuda e disponibilidade na realização dessa pesquisa.

Agradeço a minha amiga Rúbia Sponchiado pela ajuda, amizade e dedicação nos momentos finais.

A Maria Lúza Otero D'Almeida do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo e a Ana Ribeiro Cassales da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa de Paraíba, que gentilmente cederam membranas de celulose, as quais foram de extrema importância para a concretização desta pesquisa.

Ao Prof. Dr. Rodrigo Leonardo de Oliveira Basso da Universidade Federal da Integração Latino Americana – UNILA pela disponibilidade de realização de análise de Difração de Raios X (DRX) para a concretização desta pesquisa.

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná de Medianeira pela oportunidade cedida de realização do Curso de Mestrado.

Enfim, agradeço as entidades financiadoras, CAPES e Fundação Araucária, que me disponibilizaram apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

Muito obrigada!

*“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu,  
mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo  
que todo mundo vê.”*

*(Arthur Schopenhauer)*

## RESUMO

SCHOELER, Marcilene Neumann. **Síntese de *nanowiskers* de fibra de mandioca: formação de nanocompósitos com álcool polivinílico.** 2016. 83 f. Dissertação (Pós-graduação em Tecnologias Ambientais) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2016.

Os *nanowiskers* são domínios cristalinos de fontes celulósicas e têm sido usados na preparação de nanocompósitos devido à abundância de matéria-prima disponível oriundas de várias fontes renováveis e biodegradáveis. Além disso, apresentam facilidade de modificação de superfície por meio de tratamentos químicos, possuem grande área superficial e morfologia diferenciada, apresentando ótimas características mecânicas, térmicas e de barreira. Neste trabalho foram extraídos *nanowiskers* de celulose do bagaço da raiz de mandioca gerado na etapa de separação da fécula. Os *nanowiskers* de celulose obtidos por hidrólise ácida foram caracterizados por análises térmicas (TG e DSC), espectroscopia no infravermelho (FTIR) e difração de raios X (DRX). Nos espectros de FTIR foram observadas diferenças entre *nanowiskers* (NWM), fibra bruta de mandioca (FBM) e fibra purificada de mandioca (FPM), indicando favorecimento na formação de *nanowiskers* estáveis. A cristalinidade da FPM e dos NWM também foi observada no DRX, com o aumento de cristalinidade de 254,87 % e 165,62 %, respectivamente quando comparada com a FBM. A estabilidade térmica aumentou com os tratamentos químicos realizados na FBM e a degradação de NWM ocorrida basicamente em uma única etapa, indica homogeneidade química e dimensional da amostra. Nanocompósitos formados por matriz polimérica de álcool polivinílico (PVA) e reforços de 2,5, 5 e 10 % de NWM foram comparados com o PVA através de análises térmicas (TG e DSC), espectroscopia no infravermelho (FTIR), difração de raios X (DRX) e análise de tração. A estabilidade térmica aumentou do nanocompósito com reforço de 5 % de NWM. Na análise de FTIR, as bandas identificadas são características do PVA. O difratograma do DRX apresentou aumento de cristalinidade do nanocompósito com menor reforço de NWM, numa faixa de aumento de 38 %. As propriedades mecânicas apresentaram melhorias significativas nos nanocompósitos com reforço de NWM. O nanocompósito formado com menor quantidade de reforço, apresentou maior módulo de elasticidade e o nanocompósito formado com reforço de 5 % de NWM apresentou maior limite de resitência e ruptura de tensão. O presente trabalho constatou que a utilização da massa residual de fecularias torna-se de utilização promissora na produção de *nanowiskers* e incorporação dos mesmos em nanocompósitos como reforço.

**Palavras-chave:** *nanowiskers*, PVA, reforço, nanocompósito, bagaço.



## ABSTRACT

SCHOELER, Marcilene Neumann. **Synthesis of cassava fiber *nanowiskers*: formation of nanocomposites with polyvinyl alcohol**. 2016. 83 f. Dissertação (Pós-graduação em Tecnologias Ambientais) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2016.

The nanowiskers are crystalline domains of cellulosic sources and have been used in the preparation of nanocomposites due to the abundance of available raw material derived from several renewable and biodegradable sources. In addition, they show modification feature facility of surface by means of chemical treatments, and also have large superficial area and differentiated morphology, showing excellent mechanical and thermal characteristics, as well as of barrier. In this study nanowiskers were extracted from cassava bagasse generated in starch separation step. The cellulose nanowiskers obtained by acid hydrolysis were characterized by thermal analysis (TG and DSC), infrared spectroscopy (FTIR) and x-ray diffraction (DRX). In the FTIR spectra differences were observed between nonowiskers (NWM), crude cassava fiber (FBM) and purified cassava fiber (FPM), indicating favoring in the formation of stable nonowiskers. The crystallinity of FPM and of NWMs was also observed in DRX, with increase of crystallinity of 254.87% and 165.62%, respectively when compared to FBM. The thermal stability increased with chemical treatments performed on FBM, and the NWM degradation occurred basically in only one step, indicating chemical and dimensional homogeneity of the sample. . Nanocomposites formed by polymeric matrix of polyvinyl alcohol (PVA) and reinforcements of 2.5, 5 and 10% of NWM were compared to the PVA through thermal analysis (TG and DSC), infrared spectroscopy (FTIR), x-ray diffraction (DRX) and traction analysis. The thermal stability of nanocomposite with reinforcement of 5% of NWM increased. In FTIR analysis, the occurred bands are features of PVA. The diffractogram of DRX has shown an increase of nanocomposite crystallinity with less reinforcement of NWM, in a 38% -increase range. The mechanical properties have shown significant improvements in nanocomposites with NWM reinforcement. The nanocomposite formed with smaller amount of reinforcement has shown the highest modulus of elasticity and the nanocomposite formed with reinforcement of 5% of NWM has shown higher level of resistance and tensile breakdown. The present study has found that the use of the residual mass of potato starch manufacturers becomes a promising use in the production of nanowiskers and incorporation of them in nanocomposites as reinforcement.

**Keywords:** nanowiskers, PVA, reinforcement, nanocomposite, bagasse.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura química da celulose. ....	15
Figura 2: Vista esquemática dos componentes da fibra de celulose. ....	16
Figura 3: Cadeias poliméricas em estado amorfo, cristalino e semicristalino. ....	18
Figura 4: Estrutura hierárquica de uma fibra de celulose semicristalina. ....	19
Figura 5: Produção de fécula de mandioca por estados em 2013. ....	22
Figura 6: Fluxograma da indústria de fécula no município de Missal-PR. ....	24
Figura 7: Estrutura química do álcool polivinílico. ....	25
Figura 8: Fibra bruta de mandioca mercerizada em solução alcanina de NaOH 2%. .....	42
Figura 9: Processo de branqueamento da fibra de mandioca em solução de NaOH 2% e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 11%. ....	43
Figura 10: Fibra purificada de mandioca filtrada após o processo de branqueamento. .....	43
Figura 11: Amostra de resíduo <i>in natura</i> (FBM) seca em estufa a 70 °C por 24 horas. .....	44
Figura 12: Fibra purificada de mandioca seca em estufa a 70 °C por 10 horas. ....	44
Figura 13: Processo de hidrólise ácida realizada com a fibra FPM no decorrer de 75 minutos. ....	45
Figura 14: Suspensão de NWM obtida após a hidrólise ácida, com lavagem em centrifugação, seguida de diálise. ....	45
Figura 15: Termogramas de TG de FBM, FPM e NWM mostrando o perfil de degradação térmica de cada amostra .....	46
Figura 16: Curva termogravimétrica (DTG) de FBM, FPM e NWM e suas respectivas curvas gaussianas deconvoluídas (DDTG). ....	48
Figura 17: Espectros de absorção no infravermelho (FTIR) de FBM, FPM e NWM. ....	52
Figura 18: Difractogramas de FBM, FPM e NWM mostrando os picos e seus respectivos planos. ....	53
Figura 19: Comparação das áreas (%) das DDTG de NWM e FPM. Os picos são atribuídos a hemicelulose, celulose amorfa e cristalina respectivamente. ....	49
Figura 20: Nanocompósitos PVA, PVA/NW <sub>2,5</sub> , PVA/NW <sub>5</sub> e PVA/NW <sub>10</sub> , respectivamente, obtidos pela técnica <i>casting</i> . ....	56
Figura 21: Curvas de TG e DTG de PVA, PVA/NW <sub>2,5</sub> , PVA/NW <sub>5</sub> e PVA/NW <sub>10</sub> mostrando o comportamento térmico dos nanocompósitos. ....	57
Figura 22: Curvas DSC dos nanocompósitos PVA, PVA/NW <sub>2,5</sub> , PVA/NW <sub>5</sub> e PVA/NW <sub>10</sub> mostrando um processo endotérmico, ou seja, com absorção de calor. ....	59
Figura 23: Espectros de absorção no infravermelho (FTIR) dos nanocompósitos PVA, PVA/NW <sub>2,5</sub> , PVA/NW <sub>5</sub> e PVA/NW <sub>10</sub> . ....	61
Figura 24: Difractogramas dos nanocompósitos PVA, PVA/NW <sub>2,5</sub> , PVA/NW <sub>5</sub> e PVA/NW <sub>10</sub> . ....	63
Figura 25: Análise mecânica de tração sendo realizada no nanocompósito. ....	65

Figura 26: Gráfico das curvas tensão-deformação dos nanocompósitos PVA, PVA/NW<sub>2,5</sub>, PVA/NW<sub>5</sub> e PVA/NW<sub>10</sub>.....66

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição dos nanocompósitos PVA, PVA/NW <sub>2,5</sub> , PVA/NW <sub>5</sub> e PVA/NW <sub>10</sub> . .....	38
Tabela 2: Composição química do bagaço de mandioca (FBM) gerado na industrialização de fécula. ....	41
Tabela 3: Temperatura de maior taxa de conversão de pirólise ( $T_{max}$ ) e áreas (S) relativas das curvas deconvoluídas da 1ª derivada da curva termogravimétrica (DDTG). ....	49
Tabela 4: Valores de Temperatura inicial ( $T_{onset}$ ) e Temperatura final de degradação térmica ( $T_{offset}$ ), valores de $\Delta T_b$ , S e P da FBM, FPM e NWM. ....	51
Tabela 5: Valores percentuais e o coeficiente de correlação do ajuste da soma dos picos deconvoluídos. ....	55
Tabela 6: Cristalinidade relativa (%) da FBM, FPM e NWM. ....	55
Tabela 7: Temperaturas $T_{onset}$ , $T_{max}$ e $T_{offset}$ de PVA, PVA/NW <sub>2,5</sub> , PVA/NW <sub>5</sub> e PVA/NW <sub>10</sub> no segundo evento térmico, onde a temperatura varia de 310 a 323 °C. ....	58
Tabela 8: Dados de temperatura de fusão ( $T_f$ ) e entalpia de fusão $\Delta H$ ( $J.g^{-1}$ ) dos nanocompósitos PVA, PVA/NW <sub>2,5</sub> , PVA/NW <sub>5</sub> e PVA/NW <sub>10</sub> . ....	60
Tabela 9: Cristalinidade relativa (%) dos nanocompósitos PVA, PVA/NW <sub>2,5</sub> , PVA/NW <sub>5</sub> e PVA/NW <sub>10</sub> . ....	64
Tabela 10: Propriedades mecânicas dos nanocompósitos PVA, PVA/NW <sub>2,5</sub> , PVA/NW <sub>5</sub> e PVA/NW <sub>10</sub> . ....	66

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

<b>DDTG</b>	deconvolução da 1ª derivada da curva termogravimétrica
<b>DRX</b>	difração de raios X
<b>DSC</b>	calorimetria exploratória diferencial
<b>DTG</b>	1ª derivada da curva termogravimétrica
<b>FBM</b>	fibra bruta de mandioca
<b>FPM</b>	fibra purificada de mandioca
<b>FTIR</b>	espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
<b>GP</b>	grau de polimerização
<b>ICr</b>	índice de cristalinidade relativo
<b>MEV</b>	microscopia eletrônica de varredura
<b>NWM</b>	<i>nanowhiskers</i> de mandioca
<b>PVA</b>	poli (álcool vinílico)
<b>PVAc</b>	poli (acetato vinílico)
<b>PVA/NW<sub>2,5</sub></b>	nanocompósito de álcool polivinílico com 2,5 % de <i>nanowhiskers</i>
<b>PVA/NW<sub>5</sub></b>	nanocompósito de álcool polivinílico com 5 % de <i>nanowhiskers</i>
<b>PVA/NW<sub>10</sub></b>	nanocompósito de álcool polivinílico com 10 % de <i>nanowhiskers</i>
<b>T<sub>c</sub></b>	temperatura de cristalização
<b>TG</b>	Termogravimetria
<b>T<sub>m</sub></b>	temperatura de fusão
<b>T<sub>max</sub></b>	temperatura máxima de perda de massa
<b>T<sub>onset</sub></b>	temperatura inicial de degradação térmica
<b>u.a.</b>	unidades arbitrárias
<b>UATR</b>	ultra refletância atenuada total

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>13</b>
2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS.....	13
2.2 POLÍMEROS .....	14
2.3 FIBRAS VEGETAIS – CELULOSE .....	15
2.4 NANOWHISKERS DE CELULOSE.....	20
2.5 MANDIOCA .....	21
2.6 ÁLCOOL POLIVINÍLICO – PVA .....	24
2.7 TRATAMENTO QUÍMICO DAS FIBRAS DE MANDIOCA.....	26
2.8 COMPÓSITOS .....	28
2.9 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS.....	29
2.9.1 Análise termogravimétrica (TG e DSC) .....	29
2.9.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho.....	30
2.9.3 Difração de Raios X.....	30
2.9.4 Ensaio de tração.....	32
<b>3 OBJETIVOS</b> .....	<b>33</b>
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>34</b>
4.1 MATERIAIS .....	34
4.2 MÉTODOS .....	34
4.2.1 Tratamento químico das fibras de mandioca.....	34
4.2.1.1 Mercerização das fibras de mandioca .....	34
4.2.1.2 Branqueamento das fibras .....	35
4.2.1.3 Extração de <i>nanowhiskers</i> de celulose de mandioca .....	35
4.3 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES PARA FORMAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS.....	37
4.3.1 Solução de PVA .....	37
4.3.2 Solução de NWM .....	37
4.4 PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS .....	37
4.5 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO.....	39
4.5.1 Análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial.....	39
4.5.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho.....	39
4.5.3 Difração de Raios X.....	39
4.5.4 Ensaio de Tração .....	40
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>41</b>

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA DE MANDIOCA (FBM e FPM) E DOS <i>NANOWHISKERS</i> DE MANDIOCA.....	41
5.1.1 Composição química da fibra de mandioca.....	41
5.1.2. Análise termogravimétrica da FBM, FPM e dos NWM .....	45
5.1.3. Espectroscopia de absorção no infravermelho da FBM, FPM e dos NWM.....	51
5.1.4 Difração de Raios X da FBM, FPM e dos NWM.....	53
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS .....	55
5.2.1 Análise termogravimétrica (TGA e DSC) dos nanocompósitos .....	56
5.2.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho dos nanocompósitos .....	60
5.2.3 Difração de Raios X dos nanocompósitos.....	62
5.2.4 Análise Mecânica – Ensaio de Tração dos nanocompósitos.....	64
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>68</b>
<b>7 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>70</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Devido a crescente busca pelo desenvolvimento sustentável, tornou-se necessária a necessidade de maximizar a eficiência do uso de matérias-primas e minimizar a produção de resíduos (TROST, 2002).

Como resultado, indústrias estão buscando materiais mais ecológicos para os seus produtos. Há um interesse crescente em compósitos biodegradáveis renováveis reforçados com fibra vegetal, pois possuem baixo custo, baixa densidade, tem uma grande resistência e elasticidade específica. Enfim, a combinação de propriedades mecânicas e físicas interessantes encontradas nas fibras vegetais, juntamente com o seu caráter sustentável alavancou várias atividades na área de 'verde-compósitos' (ASHORI, 2008; ALEMDAR e SAIN, 2008).

Na última década tem ocorrido um rápido desenvolvimento na área de compósitos reforçados por fibras vegetais. Estas são bem mais baratas do que as fibras sintéticas e podem substituí-las em muitas aplicações onde o custo é fator mais importante do que a resistência. Além disso, ocorre redução da dependência de matérias-primas provenientes do petróleo, fator muito importante para a preservação do meio ambiente (JOSEPH; MEDEIROS e CARVALHO, 1999).

As indústrias de fécula geram grandes quantidades de resíduos de bagaço de mandioca, que se dispostos no meio ambiente, tornam-se um problema ambiental, assim como um desperdício de matéria-prima que poderia ser melhor aproveitada. O bagaço de mandioca, na maioria dos casos é doado pela indústria de fécula para produtores de animais, que acabam utilizando como ração animal, mesmo lhes sendo pouco atrativo, pois se trata de um resíduo pobre em proteína (RAUPP *et al.*, 1999 e CEREDA, 1994).

Diante deste contexto, o objetivo do presente trabalho é obter *nanowhiskers* de fibra de mandioca e assim formar nanocompósitos, por *casting*, utilizando álcool polivinílico - PVA como matriz polimérica, a fim de avaliar o potencial de reforço desses *nanowhiskers* para futuras aplicações em nanocompósitos.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS

De acordo com Rocha, Rosa e Cardozo (2009) é designado de lixo os restos das atividades humanas que são inutilizados, rejeitados e descartados pelos seus geradores, mas nos últimos anos, para amenizar o termo lixo, o mesmo passou a ser considerado resíduos sólidos.

De acordo com Mucelin e Bellini (2008), a palavra “lixo” é originária do latim *lix*, com significado de cinzas, onde é comparado às cinzas de fogões, geralmente designado como sem utilidade. A geração de lixo é inevitável, devido à cultura do intenso consumo que predomina, portanto, necessita-se pensar no ciclo de vida dos produtos, assim como o gerenciamento do lixo, ou seja, dos resíduos sólidos gerados pelo ser humano.

O aumento na geração de resíduos sólidos ocorreu com a Revolução Industrial na Europa, no século XVIII, época em que a produção industrial de bens materiais era intensificada devido à tecnologia que o ser humano tinha aprendido a transformar a energia térmica em trabalho. Essa crescente produção nas indústrias necessitava de operários e os mesmos vinham dos campos para a cidade (êxodo rural). Com o aumento da população nas cidades, aumentou também a geração de resíduos de origem industrial e urbana. Atualmente esse problema continua, pois 50% da população vivem nas cidades, ao contrário de 1960 que era 33%, e ainda estima-se um aumento de 60% até 2030 (LIMA, 2001).

Os resíduos sólidos passam a ser um problema sanitário de elevada importância quando não possuem gestão adequada, ou seja, são acondicionados, coletados, transportados, tratados e dispostos de forma irregular, não atendendo os cuidados necessários.

## 2.2 POLÍMEROS

De acordo com Caldeira (2013), polímeros são compostos químicos que são resultados das reações químicas de polimerização, apresentando elevada massa molecular. São macromoléculas que se formam a partir de unidades estruturais menores chamadas de monômeros. O número de unidades estruturais repetidas numa macromolécula é chamado grau de polimerização. Pode-se dizer que os polímeros possuem os mesmos elementos nas mesmas proporções relativas que seus monômeros, mas em maior quantidade absoluta.

Os materiais poliméricos afetaram de forma intensa na economia mundial nas últimas cinco décadas, podendo até se dizer que estamos vivendo em uma Era considerada a Era do Plástico. Esses materiais vêm substituindo o papel, a madeira e o alumínio, tudo isso graças as suas propriedades como baixa densidade, resistência e fácil processamento (FERREIRA, 2011).

Os polímeros não biodegradáveis prejudicam o meio ambiente pelo fato de possuírem elevada resistência a degradação demorando anos para se decompor. Portanto, pesquisadores e indústria vêm buscando alternativas para minimizar os impactos ambientais causados pelo descarte inadequado de produtos fabricados com plásticos. Dentre as alternativas estão o reaproveitamento e a reciclagem, práticas que vêm aumentando com o tempo. A conscientização de um descarte e destino adequados também é de fundamental importância. Recentemente, a produção e utilização de biopolímeros surgem como mais uma alternativa, a qual, devido sua viabilidade técnica e econômica, apresenta grande potencial de expansão (BRITO *et al.*, 2011).

No decorrer dos últimos anos surgiu um grande interesse pelo desenvolvimento de novas tecnologias que favoreceram a utilização de produtos com características menos impactantes ao meio ambiente.

Os polímeros naturais – aqueles que são derivados de plantas e animais – têm sido usados há muitos séculos; esses materiais incluem a madeira, a borracha, o algodão, a lã, o couro e a seda. Outros polímeros naturais, tais como as proteínas, enzimas, amidos e a celulose, são importantes em processos biológicos e fisiológicos nas plantas e nos animais (CALLISTER, 2008).

Geralmente, os biopolímeros provindos de fontes naturais possuem propriedades mecânicas menores quando comparadas com materiais derivados do petróleo, tendo que melhorar essa característica. Como alternativa para essa melhoria, ocorreram pesquisas com desenvolvimento de nanocompósitos, utilizando reforços, também chamado de nanocargas, necessitando, assim, de melhorias significativas nestas e em outras propriedades. Pode-se apresentar como exemplos de nanopartículas que possuem essas características, os *nanowhiskers*, que são domínios cristalinos de fontes celulósicas, sendo oriundos de polissacarídeos, como os de quitina, amido ou celulose. Sendo este último apresentado de forma mais abundante e de mais baixo custo (PEREIRA, *et al.*, 2014).

### 2.3 FIBRAS VEGETAIS – CELULOSE

A celulose, com fórmula empírica de  $C_6H_{10}O_5(n)$ , é o polímero mais abundante na natureza, sendo sintetizada a uma taxa anual de mais de 50 bilhões de toneladas (SILVA *et al.*, 2009). Pode-se dizer que encontramos a celulose em quase todas as fibras vegetais. É um polímero formado por muitas unidades de  $\beta$ -D-glucose, que estão ligadas entre si por ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas, e assim formando cadeias altamente lineares e com a massa molar alta, obtendo um grau de polimerização (GP) de até 15000 (SILVÉRIO, 2013). Na Figura 1 pode-se observar a estrutura química da celulose.

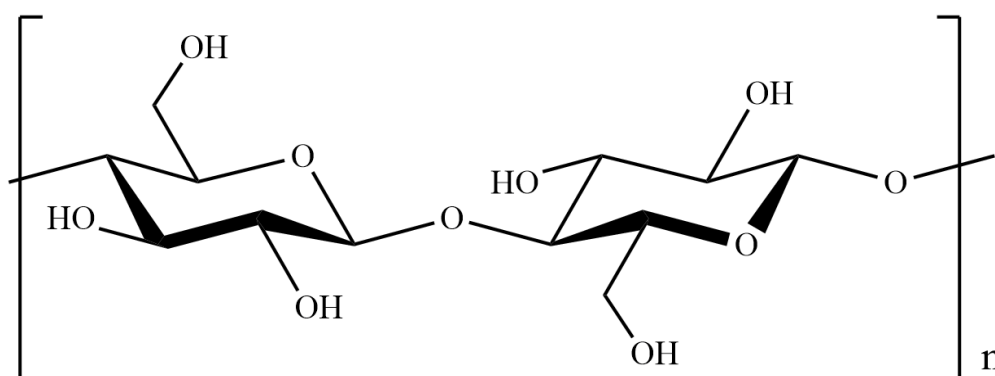
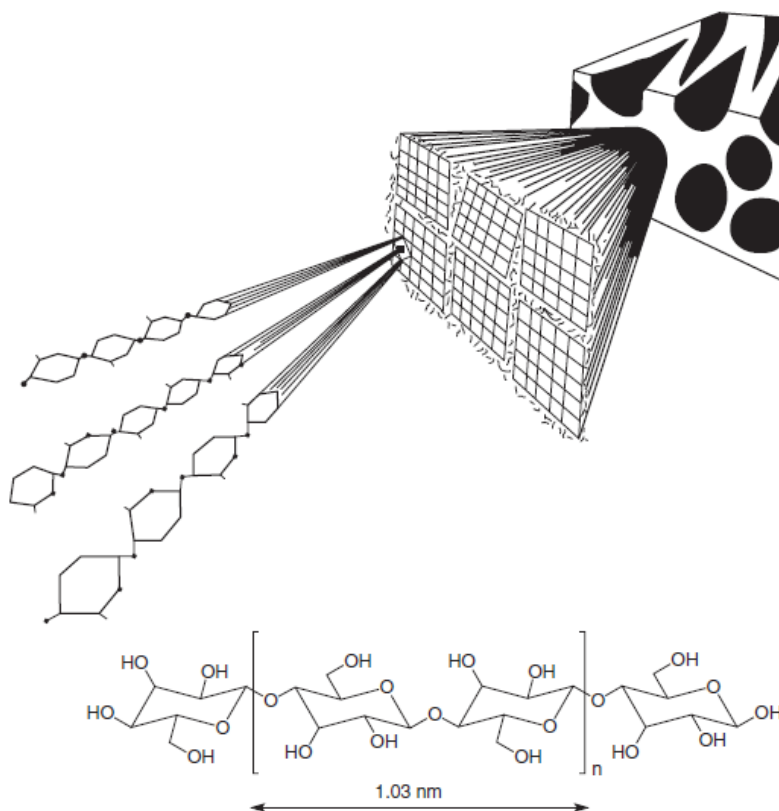


Figura 1: Estrutura química da celulose.

As fibras lignocelulósicas são formadas principalmente por celulose (40-50%), hemicelulose ou polioses (20-30%) e lignina (20-28%). A porcentagem de cada constituinte varia de acordo com o tipo de vegetal e ainda podem variar, de forma menor, com o tipo de cultivo, solo e clima. Além desses, são encontrados nas fibras, compostos inorgânicos e moléculas extraíveis com solventes orgânicos, como pectinas, carboidratos simples, terpenos, alcalóides, saponinas, polifenólicos, gomas, resinas, gorduras e graxas, entre outros (MOHAN, PITMAN e STEELE, 2006; MESQUITA, 2012; MOON *et al.*, 2011). Na Figura 2 pode-se observar a vista esquemática dos componentes da fibra de celulose.



**Figura 2: Vista esquemática dos componentes da fibra de celulose.**  
**Fonte: Belgacem, Gandini (2008).**

As cadeias de celulose presentes em uma microfibrila são estabilizadas tanto por Força de Vander Waals quanto por ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, o que possibilita a formação de macrofibrilas (estruturas maiores formadas por microfibrilas). Portanto, as microfibrilas que compõem as fibras,

resultante do arranjo das moléculas de celulose são constituídas de regiões cristalinas e amorfas.

As regiões cristalinas, altamente ordenadas, são resultantes da polimerização por processo enzimático dessas ligações de hidrogênio inter e intra moleculares existentes na celulose. Nas regiões cristalinas que se encontram estabilizadas por ligações de hidrogênio inter e intra moleculares ocorre uma orientação preferencial das cadeias. O termo paralelo é utilizado quando as cadeias de celulose se apresentam de tal forma que as ligações 1-4 glicosídicas estão dispostas na mesma direção, no entanto, as cadeias de celulose que possuem o sentido das ligações 1-4 glicosídicas alternadas são denominadas com o termo antiparalelo (HABIBI, LUCIA e ROJAS, 2010).

Essa orientação das cadeias de celulose forma um arranjo geométrico denominado de cela unitária que se repete nos eixos principais da estrutura cristalina, chamados de eixos cristalográficos. A cela unitária tem dimensões bem definidas e é responsável por quatro tipos de polimorfos, ou seja, não há uma dimensão única para a cela unitária. Os diferentes polimorfos dependem das condições em que as regiões cristalinas foram formadas. Além da celulose nativa, denominada celulose I, existem outros tipos de celulose que são diferenciadas da celulose nativa apenas nas dimensões da célula unitária (HABIBI, LUCIA e ROJAS, 2010).

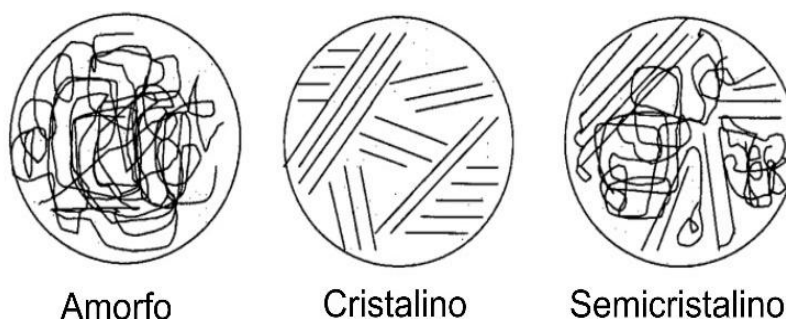
Existem diversos tipos de celulose:  $\alpha$ -celulose,  $\beta$ -celulose,  $\gamma$ -celulose, celulose I, celulose II, celulose III e celulose IV, sendo os mais comuns e mais estudados, do tipo I e II. A celulose I é atribuída à celulose nativa, ou seja, tal como é encontrada na natureza, onde a mesma é base da estrutura cristalina da cela unitária encontrada nas fibras celulósicas. Quando a celulose nativa é submetida ao tratamento químico como mercerização e/ou tratamento térmico, ocorrem alterações nas dimensões da cela unitária e, conseqüentemente, na sua estrutura cristalina, assim gerando diferentes polimorfos (AZEVEDO, 2011; HABIBI, LUCIA e ROJAS, 2010; LIMA e BORSALI, 2004).

Uma vez que a celulose é mercerizada, solubilizada ou regenerada, resulta na celulose II, sendo esse processo irreversível, pois a estrutura espacial permite a formação de maior número de ligações de hidrogênio, resultando numa maior estabilidade termodinâmica dessa estrutura. A celulose III é resultado do tratamento da celulose I ou II em amônia líquida a temperaturas abaixo de  $-30^{\circ}\text{C}$  que causa a

recristalização da amostra por evaporação da amônia. A celulose IV surge do tratamento de qualquer um dos outros tipos de celulose sempre a alta temperatura sobtensão (AZEVEDO, 2011).

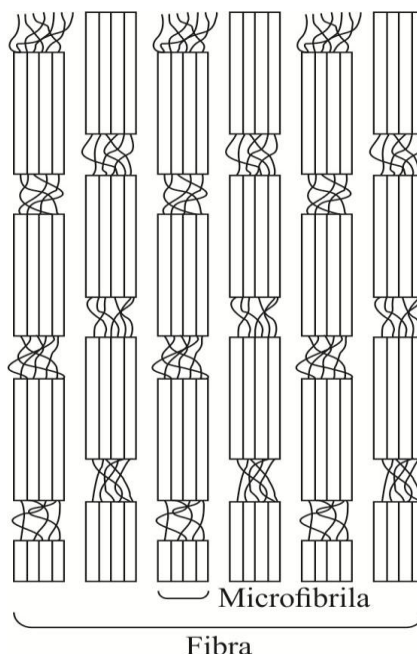
As regiões amorfas, com estruturas desordenadas, são resultado das alterações no processo de cristalização dessa polimerização atribuídas a essa característica desordenada (MESQUITA, 2012; MOON *et al.*, 2011; SEEFELDT, 2012).

A proporção entre as regiões cristalina e amorfa na celulose é variável e essa proporção de cada região é que determina o grau de cristalinidade e as características dimensionais dos cristalitos (SILVA e ALMEIDA, 2009). A relação entre fases amorfas e cristalinas origina o polímero semicristalino, como pode ser visto na Figura 3:



**Figura 3: Cadeias poliméricas em estado amorfo, cristalino e semicristalino.**  
Fonte: Oliveira (2000).

De acordo com Dufresne (2008), cada microfibrila pode ser considerada como uma cadeia de cristalitos de celulose, ligados ao longo do eixo da cadeia por domínios amorfos como visto na Figura 4.



**Figura 4: Estrutura hierárquica de uma fibra de celulose semicristalina.**  
**Fonte: Dufresne (2008).**

Muitos produtos que utilizam fibras naturais vegetais estão sendo estudados e desenvolvidos, em especial para peças de acabamento interno de veículos, onde outras propriedades mecânicas, térmicas e acústicas são relevantes. As fibras podem ocorrer espontaneamente na natureza e/ou serem cultivadas como atividade agrícola (MARINELLI, MONTEIRO e AMBRÓSIO, 2008).

As fibras vegetais são mais baratas em relação às fibras sintéticas e por isso podem ser substituídas em muitos tipos de aplicações. Com características vantajosas, as fibras celulósicas possuem baixo custo, resistência específica e módulo elevado, não são abrasivas e, portanto, não desgastam os equipamentos de processo, atóxicas, baixa densidade, apresentam fácil modificação por agentes químicos, possuem propriedades mecânicas comparáveis a de outros reforços normalmente utilizados, são abundantes na natureza e são oriundas de fontes renováveis (JOSEPH, MEDEIROS e CARVALHO, 1999).

O Brasil se apresenta como um dos maiores na produção agrícola mundial e contribui também com grande parte do total dos milhares de toneladas de biomassa lignocelulósicas que são produzidas de diferentes fontes. Além disso, o Brasil também se destaca como um grande produtor e exportador de celulose, sendo que

parte dessa produção é oriunda de plantações de eucalipto em áreas de reflorestamento (PEREIRA *et al.*, 2014).

## 2.4 NANOWHISKERS DE CELULOSE

Em virtude de características físicas como espessura, comprimento e rigidez, os materiais formados na nanotecnologia são chamados de nanocristais de celulose, nanofibras, cristalitos, *whiskers* ou cristais de celulose, estes são domínios cristalinos de fibras celulósicas isoladas por meio de hidrólise ácida (LIMA e BORSALI, 2004).

Os *whiskers* são monocristais considerados perfeitos de dimensões nanométricas e que são formados por região cristalina da celulose de longas fibras de alta resistência mecânica. Recebem esse nome de *whiskers* por serem parecidos com bigodes de gato. Os nanocompósitos formados por esse *whiskers*, devido às suas dimensões nanométricas, acabam obtendo algumas propriedades novas e únicas, quando são comparados com seus similares de dimensão de ordem de micrômetros (HAO *et al.*, 2005).

Os *whiskers* são isolados principalmente por processos químicos, empregando-se ácidos fortes. Esse fato se deve às regiões cristalinas serem insolúveis em ácidos nas condições em que estas são empregadas. Devido à organização das moléculas de celulose em sua nanoestrutura, o ácido não tem acesso às mesmas. Por outro lado, a desorganização natural e a compactação das moléculas de celulose nas regiões amorfas favorecem o acesso dos ácidos e conseqüentemente a hidrólise das cadeias de celulose presentes nestas regiões. Nas regiões amorfas, a cinética de hidrólise apresenta-se mais rápida em relação às regiões cristalinas e isso facilita o isolamento dos *whiskers* (SAMIR, *et al.*, 2005 e SEEFELDT, 2012).

Os *nanowhiskers* de celulose são os domínios cristalinos de fontes celulósicas. Possuem características como elevada rigidez, alta cristalinidade e tamanho em escala nanométrica. Os *nanowhiskers* isolados por hidrólise ácida são adicionados como material de reforço em matrizes poliméricas, resultando em um material nanobiocompósito biodegradável. Esse reforço com *nanowhiskers* de



celulose apresenta elevado potencial em melhorar as propriedades mecânicas, de barreira, térmicas, ópticas e dielétricas do nanobiocompósito (MACHADO *et al.*, 2012).

O reforço com *nanowhiskers* vem sendo usado na obtenção de nanocompósitos devido à abundância de matéria-prima disponível, a facilidade de realizar sua modificação por meio de tratamentos químicos, sua grande área superficial e morfologia diferenciada, apresentando ótimas características mecânicas, térmicas e de barreira; além disso, possui uma característica muito importante que é o fato dos *nanowhiskers* originar-se de fonte renovável e biodegradável (ZIMMERMANN, BORDEANU e STRUB, 2010).

Foram relatadas nanoestruturas de celulose a partir de resíduos agrícolas como banana (ZULUAGA *et al.*, 2007), palha de trigo e casca de soja (ALEMDAR e SAIN, 2008), folha de abacaxi (LEÃO *et al.*, 2010), entre outros.

## 2.5 MANDIOCA

A mandioca é uma planta de porte semi-arbustivo com aproximadamente 200 espécies do gênero *Manihot*, mas somente a espécie *Manihot esculenta* Crantz é explorada de forma comercial (CENTEC, 2004).

Originária da América do Sul, a mandioca é um dos principais alimentos energéticos para atender mais de 700 milhões de pessoas, principalmente nos países em desenvolvimento. A produção de mandioca é feita por mais de 100 países, sendo que o Brasil participa com 12,7 % da produção mundial e fica em segundo lugar como maior produtor mundial (EMBRAPA, 2015). Segundo o IBGE (2015), a produção da mandioca em 2015 foi de aproximadamente 22,8 milhões de toneladas.

De fácil adaptação, a mandioca é cultivada em todos os estados brasileiros, situando-se entre os oito primeiros produtos agrícolas do país, em termos de área cultivada, e o sexto em valor de produção. Com a imensa facilidade de inter cruzar espécies deste gênero, ocorre a existência de milhares de variedades. A variedade é um dos pontos do sistema de produção responsável pelo aumento da produtividade e sem aumentar os custos (CENTEC, 2004).

Mesmo o Brasil não tendo uma participação significativa no mercado internacional, exporta alguns derivados de mandioca, em evidência a fécula e a farinha. Os países da América Latina, em particular a Argentina, Venezuela e Colômbia são os maiores compradores de fécula do Brasil (CAMARGO, LEONEL e MISCHAN, 2008).

Pode-se observar na Figura 5, a produção de fécula no Brasil no ano de 2013, dividida por estados.



**Figura 5: Produção de fécula de mandioca por estados em 2013.**  
Fonte: CEPEA (2014).

No entanto, o processamento industrial da mandioca causa sérios problemas ambientais, pois, mesmo as pequenas unidades fabris, como as casas de farinha e polvilheiras, podem gerar quantidades significativas de resíduos sólidos (casca, entrecasca e bagaço) ou líquidos (manipueira e água vegetal) (CAMARGO, LEONEL e MISCHAN, 2008).

O bagaço de mandioca é composto pelo material fibroso da raiz e contém parte do amido que não foi possível extrair no processamento. Este material é gerado na etapa de separação da fécula e, por ser intumescido de água, apresenta

teor de umidade maior que a própria matéria-prima (aproximadamente 85%) (RODRIGUES, CALIARI e ASQUIERI, 2011).

A disposição final do bagaço de mandioca pode acarretar problemas ambientais. Por apresentar alto teor de umidade, seu transporte torna-se caro e a estocagem desse resíduo em pátios a céu aberto e exposto a chuvas, quando mal gerenciado, poderá fermentar, gerando maus odores e atraindo animais como ratos, moscas e baratas.

O bagaço de mandioca utilizado neste trabalho é provindo de uma indústria de fécula que processa anualmente 53.000 toneladas de mandioca *in natura*. A industrialização anual de produto final (fécula) é de 14.840 toneladas e a geração de resíduo (bagaço) é de 15.900 toneladas por ano. Atualmente, os produtores de bovinos da região, em especial gado leiteiro vão até a fecularia retirar esse bagaço para dar como alimentação a esses animais. Na Figura 6 pode-se visualizar o fluxograma do processo de industrialização de fécula de mandioca da fecularia do município de Missal –PR.

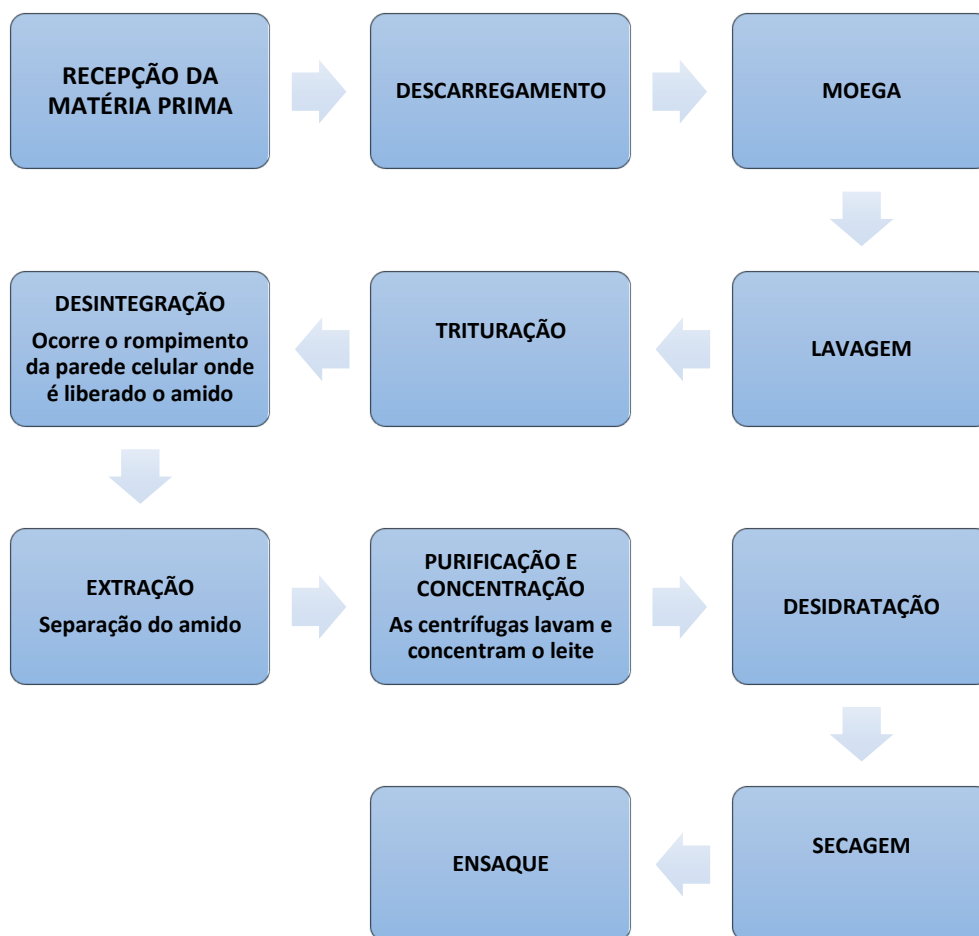
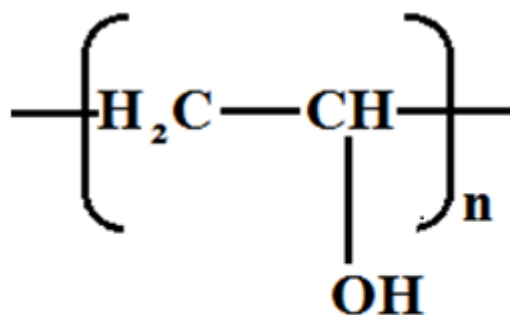


Figura 6: Fluxograma da indústria de fécula no município de Missal-PR.

## 2.6 ÁLCOOL POLIVINÍLICO – PVA

O PVA é uma resina sintética, solúvel em água, biodegradável, dissolvente rápido e é um dos polímeros mais utilizados devido a sua excelente propriedade mecânica. Possui ponto de fusão de 230 °C e de 180-190 °C, para as classes totalmente hidrolisadas e parcialmente hidrolisadas, respectivamente. Apresenta decomposição rápida, sendo acima de 200 °C, podendo ocorrer pirólise à altas temperaturas. O álcool polivinílico é produzido pela polimerização do monômero do acetato vinila para acetato polivinílico (PVAc), seguido pela hidrólise do PVAc para PVA. Na essência, PVA é sempre um copolímero de PVA e PVAc (CALDEIRA,

2013; PEPPAS e HASSAN, 2000). A estrutura química do PVA pode ser observada na Figura 7.



**Figura 7: Estrutura química do álcool polivinílico.**  
Fonte: CALDEIRA (2013).

Em 1924, Herrman e Haehnel, obtiveram PVA pela primeira vez por meio de hidrólise do acetato de polivinila, que é a forma de obtenção comercial utilizada até hoje (ZHANG e SINGH, 2004).

O PVA apresenta poucas aplicações em embalagens devido à sua alta sensibilidade à umidade e no seu difícil processamento. Por este motivo, é mais usado em revestimentos de filmes de BOPP (filme de polipropileno biorientado) ou PET (politereftalato de etileno) e no uso de materiais secos (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002). É muito usado também na produção de tintas à base de água (tintas vinílicas), de adesivos e de gomas de mascar.

De acordo com Caldeira (2013), a escolha do PVA como matriz polimérica é atribuída à sua compatibilidade com *nanowhiskers* de celulose. Tanto a matriz quanto o reforço possuem característica hidrofílica, sendo um fator muito importante para aumentar a compatibilidade interfacial entre as mesmas. A celulose apresenta alta resistência à tração, mas elasticidade limitada e o PVA apresenta elasticidade elevada, mas sua força de tensão é limitada. Portanto, a mistura da celulose e do PVA pode contribuir para a obtenção de um compósito resistente à tração e com elasticidade desejável para ocorrer maior adesão mecânica.

Os nanocompósitos de celulose que se destacam como uma nova classe de materiais, a qual tem atraído crescente interesse devido às suas propriedades fascinantes e peculiares da nanotecnologia. A incorporação de reforços com *nanowhiskers* e/ou partículas oriundas de fibras naturais, em escalas macro e micro, nos compósitos termoplásticos, implica na produção de um material de propriedades comparáveis àqueles produzidos com plásticos de engenharia, mas com as vantagens ambientais por serem renováveis e de origem não fóssil (SOUZA, 2010).

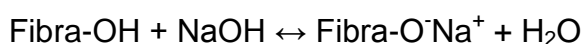
## 2.7 TRATAMENTO QUÍMICO DAS FIBRAS DE MANDIOCA

Ao se trabalhar com fibras vegetais sempre há uma preocupação sobre o comportamento final do compósito e nanocompósito produzido. É através da modificação na superfície da fibra que se consegue promover uma melhor adesão com a matriz polimérica, obtido através de tratamento químico das fibras celulósicas. O tratamento com solução alcalina de fibras lignocelulósicas é denominado de mercerização.

O inventor do processo de mercerização foi John Mercer (1791-1866), e devido a esse fato, o nome dado ao tratamento foi em sua homenagem. Esse processo foi patenteado em 1850, mas só utilizado em 1895 (RAZERA, 2006).

O tratamento chamado mercerização (solução de NaOH) é muito utilizado para tratar fibras celulósicas, onde ocorre a quebra de ligações de hidrogênio que unem as cadeias de celulose, formando uma superfície mais rugosa. Através desse processo, ocorre a remoção de lignina, de hemiceluloses e de outros componentes da fibra e assim, conseqüentemente, é melhorado as características adesivas da superfície das fibras. Esse método serve para desfibrilar as fibras, ou seja, ele desagrega as microfibras das fibras, aumentando assim a área superficial disponível para o contato com a matriz líquida (MARINELLI, MONTEIRO e AMBRÓSIO, 2008).

A representação esquemática da reação que ocorre durante o tratamento alcalino é a que segue (PEREIRA, 2010):



Trabalhos envolvendo tratamentos químicos para obtenção de *nanowhiskers* são constantes na literatura, Zuluaga *et al.*, (2007), isolou *nanowhiskers* oriundos da banana, após tratamento químico seguida de homogeneização com o objetivo de interromper os feixes grossos de microfibrilas de celulose e melhorar sua individualização.

Alemdar e Sain (2008), após aplicação do tratamento químico alcalino seguido de tratamento ácido das fibras lignocelulósicas, obtiveram aumento de cristalinidade de 43,2 % para 84,6 %, ocorrido em razão do aumento da área de superfície das fibras com o tratamento alcalino e assim, fazendo com que as fibras ficassem mais susceptíveis ao ataque ácido.

Paula (2011) adicionou fibras de bagaço de cana-de-açúcar não tratadas e tratadas quimicamente em matriz de polipropileno, o que proporcionou aumento nos módulos elásticos em tração de aproximadamente 25% quando comparados com polipropileno puro, já na flexão ocorreu diminuição no módulo de flexão em relação ao polipropileno puro. Além disso, foi observado que a absorção de água foi mais eficaz nos compósitos com fibras tratadas.

Rosa *et al.*, (2009), obteve *nanowhiskers* de celulose preparados por hidrólise ácida em diferentes tempos de reação a partir de fibra de coco branqueada, onde foi verificado que o branqueamento menos forte foi mais apropriado para obtenção dos *nanowhiskers* e que, além disso, ocorre uma possível correlação entre condições de preparação e de tamanho de partícula.

Filho *et al.*, (2012), obtiveram resultados satisfatórios com os tratamentos químicos de mercerização e branqueamento, conseguindo promover uma desagregação das fibras e conseqüentemente expor a celulose, facilitando o ataque ácido para a extração de *nanowhiskers*.

## 2.8 COMPÓSITOS

A combinação macroscópica entre dois ou mais materiais com características distintas aos dos seus constituintes originais é denominado compósito. Pode-se dizer com uma definição mais teórica que um compósito é um material multifásico que possui propriedades diferentes de cada componente individual, de modo a produzir a combinação dessas propriedades. E a partir dessa ação combinada e com melhores propriedades, pode-se criar a escolha adequada de materiais (CALLISTER, 2008).

Quando o compósito apresenta uma carga, dispersa na matriz polimérica, que possui ao menos uma dimensão na escala nanométrica este material pode ser chamado de nanocompósito. O fator dominante na preparação desses materiais, além da força de interação e adesão, é a distribuição homogênea da carga sobre a matriz, ou seja, conseguir uma boa dispersão dos nanomateriais (ROTHON, 2002 e MESQUITA *et al.*, 2009).

Fenômenos físico-químicos ocorrem entre a fibra e a matriz, ocasionando a adesão entre elas. Esses fenômenos podem ocorrer por ligações por interações químicas, como as ligações covalentes e por ligações por interações físicas entre as moléculas dos diferentes materiais, como as interações entre as moléculas polares (RONG *et al.*, 2001).

Grandes investimentos têm sido feitos por instituições no aproveitamento mais nobre de fibras e resíduos vegetais para a produção de compósitos poliméricos. Estes apresentam enormes vantagens, como melhoria do desempenho mecânico de plásticos convencionais, diminuem impactos ambientais, são biodegradáveis, são recicláveis e apresentam um menor custo. Buscando viabilizar a aplicação tecnológica em indústria de diversos ramos como automobilístico, construção civil, madeira, móveis, entre outros, estão sendo realizados vários estudos para aperfeiçoar o desempenho mecânico e térmico dos compósitos reforçados com diferentes tipos de fibras vegetais (MATTOSO, 1999).

Pesquisas envolvendo nanocompósitos foram realizadas utilizando o álcool polivinílico como matriz polimérica, onde foram utilizados *nanowhiskers* de sabugo de milho e obtido propriedades mecânicas melhoradas de 140,2 % na adição de 9 % de reforço de *nanowhiskers* na matriz PVA, assim como os demais nanocompósitos,



apresentaram elevada cristalinidade e melhor estabilidade térmica quando foram comparados com a matriz PVA (SILVÉRIO, 2013).

Nanocompósitos formados com a incorporação da *nanowhiskers* de curauá em matriz polimérica de PVA apresentaram significativas melhorias nas propriedades mecânicas, conseguindo obter aumento de 448% para o módulo de Young. Os resultados apresentaram compatibilidade entre o reforço com *nanowhiskers* de celulose e a matriz PVA, por ambos serem de natureza hidrofílica, o que aumenta a compatibilidade interfacial de fases entre os dois materiais escolhidos (SOUZA, 2010).

A utilização de fibras naturais de macro para nanoescala como reforço em nanocompósitos de PVA foram feitas por Peresin *et al.* (2010), onde a microscopia eletrônica de varredura revelou que a incorporação de *nanowhiskers* melhorou a estabilidade morfológica dos nanocompósitos, mesmo em ambientes com muita umidade.

## 2.9 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

### 2.9.1 Análise termogravimétrica (TG e DSC)

A Análise Termogravimétrica (TGA) é uma técnica termoanalítica que fornece informações características sobre o comportamento de materiais diante de um aumento progressivo de temperatura, ou seja, é uma técnica que acompanha a variação da massa da amostra em função da programação de temperatura.

Portanto, é a técnica que acompanha a perda ou ganho de massa da amostra em função do tempo ou temperatura. Esta técnica é muito utilizada para determinar a temperatura de estabilidade térmica e avaliar a pureza das amostras. A estabilidade térmica mostra a capacidade de uma substância de manter suas propriedades sob variações térmicas (CALDEIRA, 2013).

A DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial) é uma técnica termoanalítica na qual as variações de entalpia da amostra são monitoradas em relação a um material de referência termicamente inerte enquanto ambas são submetidas a uma

programação controlada de temperatura. Enfim, é um método calorimétrico no qual são medidas diferenças de energia (DENARI E CAVALHEIRO, 2012).

A termogravimetria pode se aplicada em diversos segmentos, como estudos da decomposição térmica de substâncias orgânicas, inorgânicas, além de vários tipos de materiais como: minerais, minérios, carvão, petróleo, madeira, polímeros, alimentos, materiais explosivos, entre outros. Pode ser aplicada ainda, para a verificação da velocidade de destilação e evaporação de líquidos, e de sublimação de sólidos, assim como é possível utilizar essa técnica para estudar sobre corrosão de metais em atmosferas controladas, em faixas muito amplas de temperatura (GIOLITO, 2004).

A análise térmica é uma técnica analítica de extrema importância e que vem sendo utilizada para uma melhor compreensão da relação existente entre estrutura e propriedade dos materiais. Neste trabalho, essa técnica analítica foi indispensável para avaliar a estabilidade térmica dos materiais, assim como dos compósitos formados com o reforço e a matriz, fornecendo dados como o limite máximo de temperatura que o compósito apresenta para sua aplicação (MOTHÉ e ARAUJO, 2004).

A análise térmica (TG e DSC) em materiais poliméricos e lignocelulósicos é importante para identificar alterações químicas e físicas que ocorrem, ou seja, essa técnica permite um estudo mais detalhado das modificações dos compósitos, além de uma investigação das fibras vegetais (ESMERALDO, 2006).

### 2.9.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho

A espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR - do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) permite caracterizar estruturas e grupos funcionais de amostras (FERNANDES, 2009). Essa técnica é uma importante ferramenta para fornecer informações de uma molécula, ou seja, ela fornece a identificação de um dado material, sendo uma impressão digital do composto obtido. A identificação de grupos químicos nos espectros de polímeros é feito por tabelas que apresentam as principais ligações químicas ou grupos, assim como a longitude de onda aproximada em que ocorrem (BILLMEYER, 1971).

A identificação pode ser obtida pela mensuração e interpretação da luz que é absorvida ou emitida por uma determinada amostra. Isso ocorre, pois, as absorções de cada tipo de ligação são encontradas apenas em certas pequenas regiões do infravermelho vibracional. Quando as moléculas absorvem radiação no infravermelho, as mesmas são induzidas para atingir um estado de maior energia, ou seja, aumentará a amplitude dessa vibração. Portanto, a identificação de uma amostra é realizada a partir da análise da posição e intensidade dos picos de absorção apresentados em um espectro. (PAVIA, *et al.*, 2015; HAGE e CARR, 2012; MENDHAM, *et al.*, 2011).

### 2.9.3 Difração de Raios X

A partir da incidência de um feixe de raios X em um cristal desconhecido, esse feixe interage com os átomos presentes, originando a difração existente entre os planos de átomos desse material. O fenômeno da difração só é possível, quando os átomos ordenados em planos cristalinos separados entre si, possuem distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de ondas dos raios X.

Dentre as vantagens desta técnica, pode-se destacar a simplicidade e rapidez do método, os resultados são confiáveis e a possibilidade de realizar análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases (ALBERS *et al.*, 2002).

Essa análise é utilizada em aplicações de várias áreas de conhecimento, como ciência de materiais, engenharia metalúrgica, química entre outras, pois corresponde uma importante técnica de caracterização micro-estrutural de materiais cristalinos e semicristalinos, pois fornece informações sobre a natureza e os parâmetros do reticulado, assim como informações sobre seu tamanho e da orientação dos cristais em um polímero (BILLMEYER, 1971; RAMÍREZ, 2011).

#### 2.9.4 Ensaio de tração

O ensaio de tração ocorre com a fixação da amostra pelas suas extremidades através de garras do equipamento, onde as mesmas são acopladas a um travessão móvel e a tensão de tração é sustentada pela amostra e registrada pela célula de carga. Nesta análise ocorre uma sollicitação mecânica ao material até sua ruptura (RAMÍREZ, 2011).

Quando realizamos análise de tração em corpos de prova, essa nos apresenta um gráfico que revela as relações entre a força aplicada e as deformações sofridas, chamado de gráfico tensão-deformação. A razão entre a tensão aplicada e a deformação sofrida na região elástica, define o módulo de elasticidade ou módulo de Young da amostra. Dessa forma, quanto mais elástico o material for, maior será a sua resistência à deformação (PAULA, 2011).

O efeito que o reforço causa na matriz não depende somente da natureza, da quantidade incorporada à matriz ou da qualidade de dispersão, mas sim, de forma muito considerável, da interação química entre a fase contínua e descontínua (fibra/matriz). O ensaio de tração é utilizado para verificar a interação entre a carga e a matriz, através dos resultados mecânicos (BENINI, 2015).

### 3 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é obter *nanowhiskers* de celulose extraídos da fibra de mandioca e desenvolver nanocompósitos, utilizando esses *nanowhiskers* como reforço em matriz polimérica PVA, pela técnica *casting*, para avaliar o potencial como reforço desses *nanowhiskers*.

Os objetivos específicos estão listados a seguir:

- Valorizar economicamente o bagaço de mandioca gerado em feccularia, dando uma utilização mais nobre para esse resíduo;
- Eliminar o impacto causado por esse resíduo ao meio ambiente, quando depositado em pátios a céu aberto e exposto a chuvas, causando maus odores devido à fermentação que ocorre no bagaço, assim como evitar a presença de animais, tais como ratos, moscas, baratas, entre outros;
- Desenvolver nanocompósitos com *nanowhiskers* (reforço) e com Álcool Polivinílico (PVA) (matriz), em diferentes proporções, seguida de evaporação pela técnica *casting*;
- Caracterizar a fibra bruta (FBM), fibra purificada (FPM), os *nanowhiskers* de mandioca (NWM) e os nanocompósitos (PVA, PVA/NW<sub>2,5</sub>, PVA/NW<sub>5</sub> e PVA/NW<sub>10</sub>), comparando os resultados das análises das amostras por Espectrometria no Infravermelho (FTIR), Análises Térmicas (TG e DSC) e Difração de Raios X (DRX);
- Avaliar o comportamento mecânico dos nanocompósitos formados.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

Neste estudo foi utilizado bagaço de mandioca doada pela fecularia localizada no município de Missal/PR.

O hidróxido de sódio e o peróxido de hidrogênio Alphatec, o ácido sulfúrico Biotec com 95-98% de pureza, o álcool polivinílico granulado Neon e o clorofórmio Neon com 99,8% de pureza.

A membrana de celulose Membra-Cel® dialysis tubing, MWCO 3500, com 22 mm de diâmetro foi cedida pelo Laboratório de Papel e Celulose do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo.

### 4.2 MÉTODOS

#### 4.2.1 Tratamento químico das fibras de mandioca

A purificação da fibra bruta de mandioca (FBM) foi realizada com tratamento químico das fibras (mercerização e branqueamento) e foi realizado seguindo-se o método descrito por PINHEIRO, MORALES e MEI, 2013.

##### 4.2.1.1 Mercerização das fibras de mandioca

As FBM provenientes de fecularia foram primeiramente secas em estufa de circulação forçada a 70 °C por 24 h, pois este resíduo apresenta alto teor de umidade incorporado. Após a secagem, foi pesado 5 g de FBM em balança analítica e posteriormente foi realizada uma pré-limpeza nas mesmas com água destilada por 2 horas a 50 °C com agitação mecânica. Em seguida, as FBM foram filtradas e

tratadas com solução alcalina de NaOH 2% a 50 °C por 2 horas, com agitação mecânica, com o objetivo de retirar as impurezas da superfície (mercerização). As FBM mercerizadas foram lavadas e filtradas com água destilada até que a água residual da lavagem atingisse pH neutro.

#### 4.2.1.2 Branqueamento das fibras

Neste processo, as FBM mercerizadas foram dispersas em uma solução com 100 mL de NaOH 2% juntamente com 100 mL da solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 11%, sendo aquecida a 55 °C por 90 minutos com agitação mecânica. Após esse período, as fibras purificadas de mandioca foram lavadas com água destilada e filtradas até que a água de lavagem atingisse pH neutro. No decorrer do texto, a fibra purificada de mandioca, ou seja, que passou pelo tratamento de mercerização e branqueamento será denominada de FPM.

Uma parte da amostra de FPM foi seca em estufa a 70 °C por 10 horas para a realização de análises térmicas (TG e DSC), espectroscopia no infravermelho (FTIR) e difração de raios X (DRX).

Outra parte da amostra de FPM úmida foi submetida à hidrólise ácida para a obtenção de *nanowiskers* de mandioca, e assim posteriormente utilizada para a preparação da solução de *nanowiskers* 0,5 g.L<sup>-1</sup> para incorporação em diferentes proporções na formação dos nanocompósitos.

#### 4.2.1.3 Extração de *nanowiskers* de celulose de mandioca

A extração de *nanowiskers* de mandioca (NWM) foi obtida por hidrólise ácida a partir das FPM úmidas, pois as mesmas ficavam muito rígidas quando secas, dificultando a solubilização para o processo de hidrólise ácida.

As FPM foram submetidas à hidrólise ácida com ácido sulfúrico 60% (v/v), segundo metodologia descrita por Teixeira *et al.*, (2009) e adaptada.

Foram submetidas à hidrólise ácida 8,6 g de FPM com umidade, quantidade esta equivalente a 2 g de FBM seca. A hidrólise ácida foi realizada com 40 mL de ácido sulfúrico (relação de ácido e fibra de 20 mL/g), por 75 minutos a 45 °C. O ácido foi adicionado à fibra em gotas com um funil separador, sendo que a FPM, conforme recebia as gotas de ácido, permanecia em banho de gelo e em constante agitação.

Passado o tempo de hidrólise, foi adicionado o mesmo volume de água gelada à solução ácida e esta colocada em banho de gelo para cessar a reação. Em seguida, a suspensão foi lavada por centrifugação em ciclos de 15 minutos em centrífuga refrigerada Cientec CT-500R, com capacidade de centrifugação para 8 frascos de 50 mL, a 6000 rpm e temperatura em 10 °C. Após cada ciclo de centrifugação, o sobrenadante foi descartado e o precipitado foi lavado com água destilada, assim, sucessivas vezes, até o sobrenadante ficar turvo.

A suspensão turva foi submetida à diálise em membrana de celulose em água até a suspensão atingir pH próximo à água de diálise. Em seguida, a suspensão foi colocada em banho de ultrassom por 10 minutos em um equipamento marca Elmassonic P, com frequência de 37 kHz.

Foram adicionadas 4 gotas de clorofórmio à solução para evitar a proliferação bacteriana (MARIANO, 2013). Em seguida, a suspensão foi acondicionada sob refrigeração.

Uma parte da amostra de suspensão de NWM de celulose foi seca em estufa a 70°C por 8 horas para a realização de análise térmica (TG), espectroscopia no infravermelho (FTIR) e difração de raios X (DRX) e a outra parte da amostra foi submetida à preparação da solução de NWM de celulose 0,5 g.L<sup>-1</sup> para ser utilizado como reforço na formação dos nanocompósitos de NWM em matriz PVA.



### 4.3 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES PARA FORMAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

#### 4.3.1 Solução de PVA

Preparou-se 250 mL de solução de Álcool Polivinílico – PVA com concentração de  $10 \text{ g.L}^{-1}$ , onde foram pesados 2,5 g de PVA em um béquer e diluído com água destilada, após foi repassado para um balão volumétrico (250 mL) e completado o volume. A solução foi homogeneizada, identificada e armazenada em frasco de vidro âmbar para evitar a fotoxidação.

#### 4.3.2 Solução de NWM

Preparou-se 500 mL de solução de NWM com concentração de  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ . Primeiramente foi pesado em um vidro relógio 1 mL de suspensão de NWM e em seguida submetido a secagem, para assim fazer a pesagem do material seco e obter a quantidade em massa de NWM presente em 1 mL de suspensão. Sendo realizado esse procedimento, obteve-se que em 1 mL de suspensão possui 0,9634 g de NWM em massa. A partir disso, foi preparado uma solução com concentração de  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  de NWM, onde em um balão volumétrico de 500 mL foi colocado aproximadamente 0,26 mL dessa suspensão, sendo completado com água destilada até o menisco. A solução diluída de NWM foi homogeneizada, identificada e acondicionada em frasco plástico sob refrigeração.

### 4.4 PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

Cada nanocompósito foi preparado com um volume de 10 mL pelo processo de *casting*, conhecida como solução/evaporação, a  $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$  por 8 h em estufa, até

secagem completa. Diferentes alíquotas das soluções preparadas de PVA ( $10 \text{ g.L}^{-1}$ ) e NWM ( $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ ) foram misturadas até completa homogeneização e colocadas em uma placa de teflon para secar em estufa.

Preparou-se amostras com suas respectivas proporções de solução de PVA ( $10 \text{ g.L}^{-1}$ ) e de solução de NWM ( $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ ), que serão denominadas no decorrer do texto como PVA, PVA/NW<sub>2,5</sub>, PVA/NW<sub>5</sub> e PVA/NW<sub>10</sub>, sendo os nanocompósitos formados por PVA puro, PVA com reforço de 2,5 % de NWM, PVA com reforço de 5% de reforço de NWM e PVA com 10% de reforço de NWM respectivamente. Na Tabela 1 pode ser visualizada a composição, ou seja, o volume de cada nanocompósito.

**Tabela 1: Composição dos nanocompósitos PVA, PVA/NW<sub>2,5</sub>, PVA/NW<sub>5</sub> e PVA/NW<sub>10</sub>.**

Amostra	Vol. Solução PVA 10 $\text{g.L}^{-1}$ (mL)	Vol. de Solução NWM 0,5 $\text{g.L}^{-1}$ (m/L)	Teor de NWM em massa (m/m)
PVA	10	0	0
PVA/NW <sub>2,5</sub>	9,75	0,25	$1,5 \times 10^{-3} \%$
PVA/NW <sub>5</sub>	9,5	0,50	$2,5 \times 10^{-3} \%$
PVA/NW <sub>10</sub>	9,0	1,0	$5 \times 10^{-3} \%$

O nanocompósito PVA foi preparado para comparação de resultados e melhor compreensão da capacidade de reforço dos NWM na matriz PVA. Após a secagem, os nanocompósitos foram acondicionados em frascos fechados, devido ao PVA ser um material higroscópico.

Os nanocompósitos foram submetidos a análises térmicas (TG e DSC), espectroscopia no infravermelho (FTIR), difração de raios X (DRX) e análise de tração.

## 4.5 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO

### 4.5.1 Análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial

As curvas termogravimétricas foram obtidas com o auxílio de um equipamento Perkin Elmer STA6000, em porta amostra de platina, com aproximadamente 10 mg de amostra e aquecidas em uma faixa de temperatura entre 50 a 600 °C. A razão de aquecimento utilizada foi de 20 °C.min<sup>-1</sup>, conduzidas sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 20 mL.min<sup>-1</sup>, de acordo com a ASTM 1131-08 para a TG.

### 4.5.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho

A espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi realizada em um espectrofotômetro Perkin Elmer Spectrum 100, no modo refletância total atenuada (ATR). Todas as amostras foram analisadas operando na região entre 600 e 4000 cm<sup>-1</sup>, com quatro varreduras e com resolução de 2 cm<sup>-1</sup>.

### 4.5.3 Difração de Raios X

As análises de raios X foram realizadas em um difratômetro Panalytical, Modelo Empyrean, operado com tensão de 40 kV e corrente de 40 mA. Os difratogramas de raios X foram obtidos a temperatura ambiente e com intervalo de 2θ de 5° a 40°.

#### 4.5.4 Ensaio de Tração

Para a realização dos ensaios de tração foi utilizado um texturômetro modelo TA.HD.- plus - Stable Micro Systems, seguindo a norma ASTM D882-02 (Método de Teste Padrão para Propriedades de Tração de Folha Plástica Fina) e adaptada. As amostras de cada formulação foram cortadas com 50 mm de comprimento e 20 mm de largura e ajustadas nas garras do equipamento. A taxa de tração utilizada nos nanocompósitos foi de  $0,8 \text{ mm.s}^{-1}$ , com uma distância inicial entre as garras de 30 mm. Para cada nanocompósito foram ensaiados 3 amostras. A célula de carga aplicada foi de 5 kgf.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA DE MANDIOCA (FBM e FPM) E DOS NANOWHISKERS DE MANDIOCA

#### 5.1.1 Composição química da fibra de mandioca

O bagaço de mandioca gerado na indústria de fécula é composto por elevado teor de umidade, conforme pode ser visualizado na Tabela 2, onde é possível visualizar também os demais constituintes desse resíduo. A principal destinação da fecularia para o bagaço no momento é a alimentação de animais, como bovinos, no entanto, sua baixa quantidade de proteína presente (Tabela 2), torna pouco atrativo seu uso.

A fibra bruta presente na composição do bagaço corresponde à porção que foi submetida aos tratamentos químicos para a extração dos *nanowhiskers* nesta pesquisa.

**Tabela 2: Composição química do bagaço de mandioca (FBM) gerado na industrialização de fécula.**

Composição	Fibra Bruta (%)	Proteína Bruta (%)	Extrato etéreo (%)	Amido livre (%)	Matéria seca (%)	Umidade (%)
Bagaço de mandioca	19,06	2,82	0,08	2 a 5	15,36	≈60

Fonte: Fecularia.

A fibra bruta presente na composição do bagaço corresponde à porção que foi submetida aos tratamentos químicos para a extração dos *nanowhiskers* nesta pesquisa.

A FBM submetida ao processo de mercerização em solução alcalina e depois filtrada pode ser visualizada na Figura 8. Esse processo foi utilizado com o objetivo de remover a porção de lignina, hemiceluloses e outros componentes da fibra e

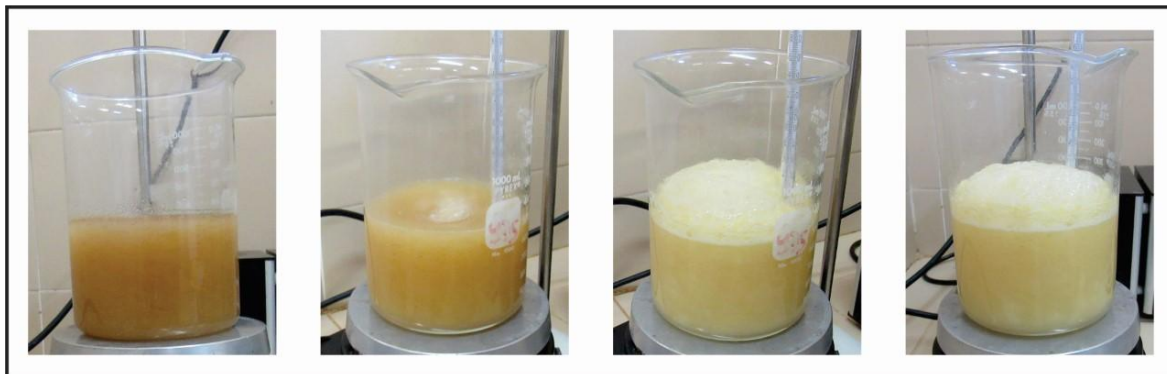
assim, conseqüentemente, melhorar as características adesivas da superfície das mesmas (MARINELLI, MONTEIRO e AMBRÓSIO, 2008).



**Figura 8: Fibra bruta de mandioca mercerizada em solução alcalina de NaOH 2%.**

O processo de branqueamento com solução de NaOH 2% e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 11% foi realizado após a mercerização. A utilização do peróxido de hidrogênio no processo de branqueamento é bastante comum, pois o mesmo promove a remoção ou modificação de alguns componentes da celulose não branqueada. Portanto, o branqueamento pode ser definido como um processo que visa branquear a polpa celulósica por meio da remoção e/ou modificação de substâncias químicas capazes de proporcionar cor à polpa. O peróxido de hidrogênio é um reagente nucleofílico que não tem efeito direto na degradação dos carboidratos da polpa. No entanto, em meio alcalino, o peróxido se decompõe gerando radicais livres que atuam no processo de deslignificação e degradação da polpa (AZEVEDO, 2011).

As fibras ficaram mais claras com o decorrer do tempo (90 minutos) e com temperatura de aquecimento aplicada de 55 °C, ocorrendo a purificação da amostra, modificando compostos presentes que conferem a cor característica da fibra, como pode ser visualizado na Figura 9. Após o tempo decorrido do processo de branqueamento, a FPM foi submetida à filtração e lavagem até atingir pH neutro, permanecendo um material claro, livre de compostos não celulósicos, conforme pode-se visualizar na Figura 10.



**Figura 9: Processo de branqueamento da fibra de mandioca em solução de NaOH 2% e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 11%.**

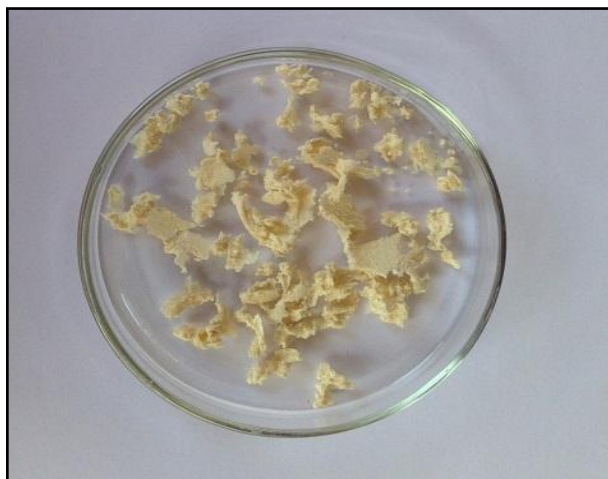


**Figura 10: Fibra purificada de mandioca filtrada após o processo de branqueamento.**

Através da Figura 11 e 12, podem-se visualizar modificações da FBM quando comparada com a FPM. Na Figura 11, as FBM apresentam outros compostos celulósicos presentes em sua composição e na Figura 12, a FPM, encontra-se livre desses compostos, facilitando o ataque ácido no processo de hidrólise da etapa seguinte.



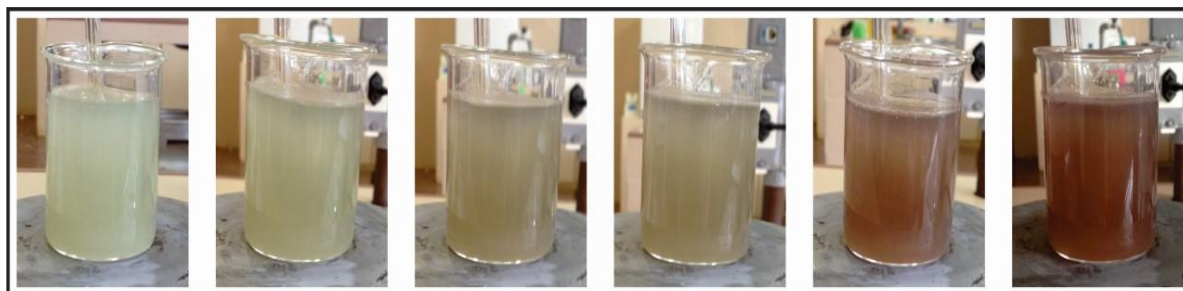
**Figura 11: Amostra de resíduo *in natura* (FBM) seca em estufa a 70 °C por 24 horas.**



**Figura 12: Fibra purificada de mandioca seca em estufa a 70 °C por 10 horas.**

As FPM foram encaminhadas para o processo de hidrólise ácida para o isolamento e obtenção dos NWM, onde foi observado que, com o decorrer do tempo de hidrólise, a amostra foi apresentando uma coloração marrom gradativamente como pode ser visualizado na Figura 13. Os *nanowhiskers* são isolados principalmente empregando-se ácidos fortes, sendo neste trabalho utilizado  $H_2SO_4$  60 % (v/v). As cadeias presentes das regiões amorfas da celulose são mais suscetíveis ao ataque ácido durante o processo de hidrólise, ocasionando a quebra das cadeias presentes nestas regiões e promovendo a liberação dos *nanowhiskers* (LIMA e BORSALI, 2004).





**Figura 13: Processo de hidrólise ácida realizada com a fibra FPM no decorrer de 75 minutos.**

A suspensão de NWM obtida após a hidrólise ácida, com lavagem em centrifugação, seguida de diálise pode ser observada na Figura 14. Essa suspensão com aspecto turvo e com maior viscosidade aparente nos indica a presença de uma elevada concentração de NWM. A presença de bolhas pode ser atribuída à elevada viscosidade que a suspensão apresenta.



**Figura 14: Suspensão de NWM obtida após a hidrólise ácida, com lavagem em centrifugação, seguida de diálise.**

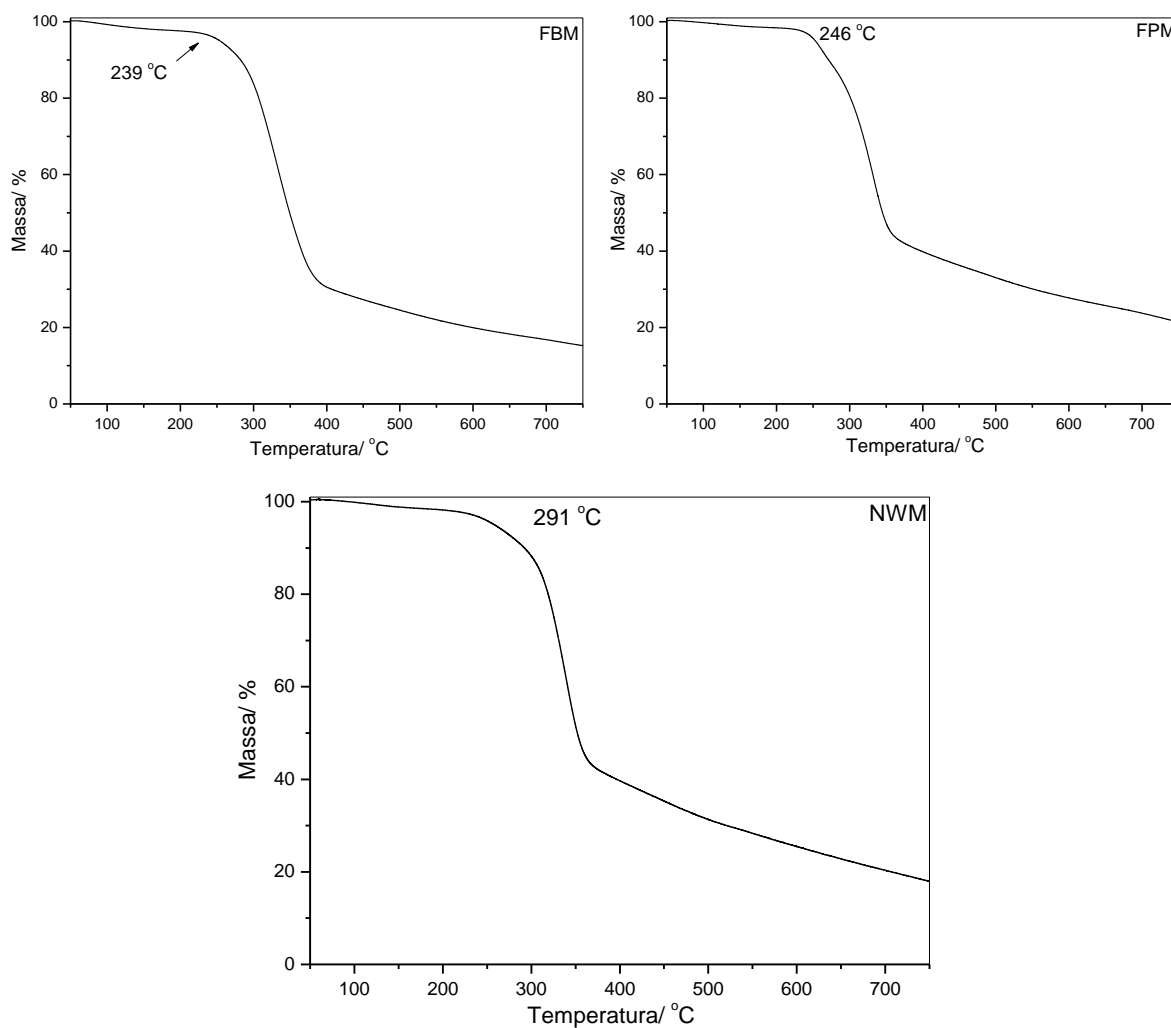
#### 5.1.2. Análise termogravimétrica da FBM, FPM e dos NWM

A análise termogravimétrica da FBM, da FPM e de NWM pode ser visualizada na Figura 15, onde informação sobre a estabilidade térmica da amostra é fornecida por essa análise.

A temperatura *onset*, que indica o começo da inflexão da linha de base, reconhecida como o início da perda de massa (ASKADSKII, 2003), cuja temperatura

máxima de degradação é determinante, foi avaliada pelo ponto médio, temperatura em que a perda de massa envolvida se encontra com velocidade máxima, da curva DTG que se inicia em menor temperatura (ROBLES *et al.*, 2016).

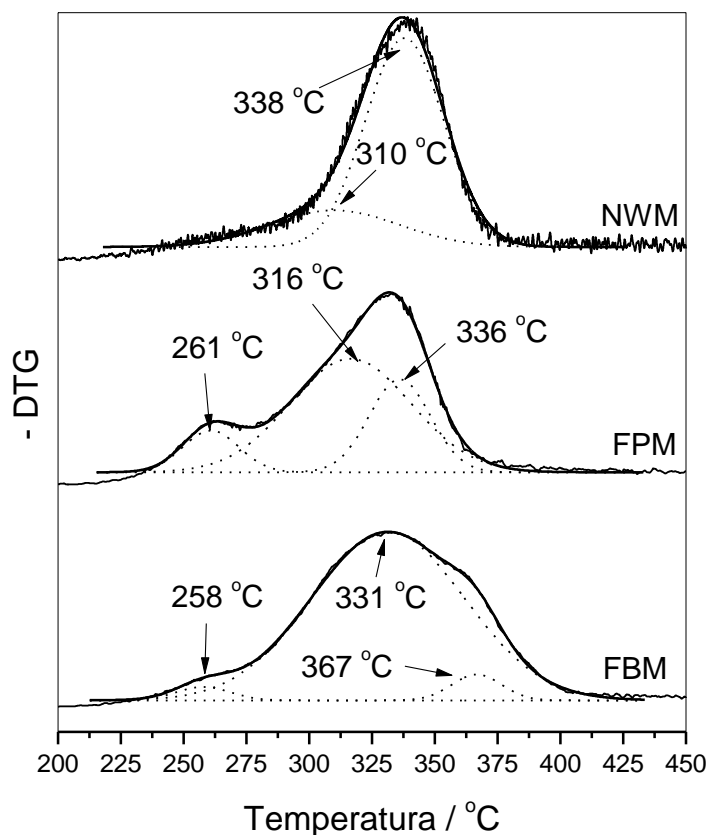
Nos termogramas TG de FBM, FPM e NWM da Figura 15, pode-se observar que o perfil de degradação térmica das amostras são distintas entre elas, no entanto todas as amostras tem uma perda de massa inicial de aproximadamente 4%, relacionado a perda de água, corroborando com o trabalho de Teodoro *et al.*, 2011. Avaliando a estabilidade térmica destas amostras, baseadas na temperatura *onset* da curva TG, pode-se observar que NWM é mais estável, cuja temperatura *onset* supera FPM em aproximadamente 45 °C e FBM em 52 °C.



**Figura 15: Termogramas de TG de FBM, FPM e NWM mostrando o perfil de degradação térmica de cada amostra.**

O perfil da curva termogravimétrica da FBM, cuja degradação térmica se inicia em temperaturas menores que as demais (239 °C), pode ser explicado devido a heterogeneidade dos componentes desta mistura, que contem celulose e hemicelulose, resíduo de amido, material oleoso e outros compostos não celulósicos. Na amostra de FPM, a temperatura *onset* é de 246 °C, maior que em FBM, ocorrendo devido aos processos de purificação e seu branqueamento, esses procedimentos permitem basicamente que a celulose e hemicelulose componham o sistema. Em NWM a temperatura *onset* foi de 291 °C, pois o procedimento de obtenção de *nanowhiskers* tem como finalidade retirar a parte amorfa do sistema, mantendo somente a fase cristalina.

A deconvolução da curva DTG é um procedimento que tem como objetivo melhorar a interpretação dos resultados qualitativamente e quantitativamente (GALLAGHER, 1998). Na Figura 16, podem ser visualizados os gráficos da 1ª derivada da curva termogravimétrica (DTG) de FBM, FPM e NWM e suas respectivas curvas gaussianas deconvoluídas (DDTG), estas curvas permitem avaliar a provável quantidade de etapas de degradação.



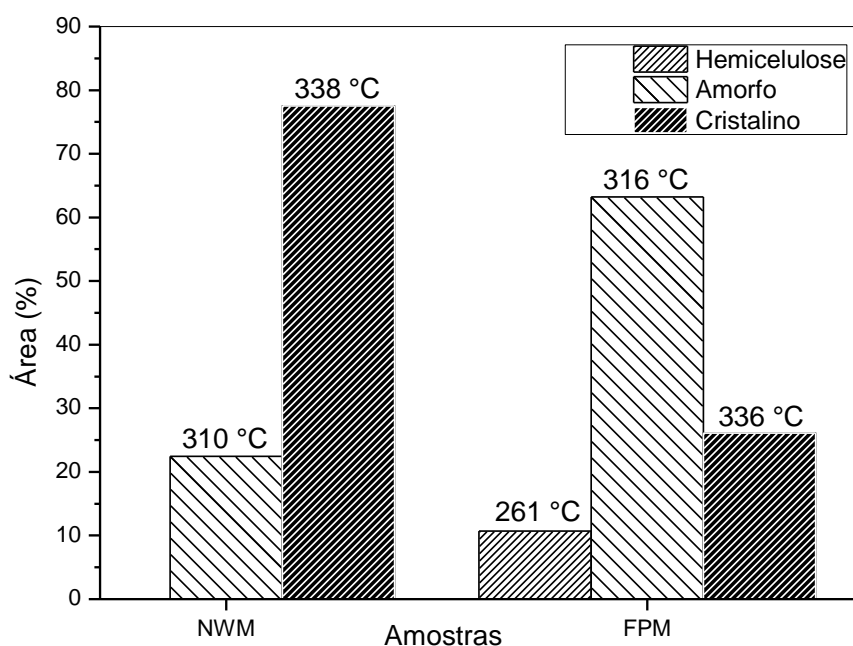
**Figura 16: Curva termogravimétrica (DTG) de FBM, FPM e NWM e suas respectivas curvas gaussianas deconvoluídas (DDTG).**

Observando o perfil simétrico da curva DTG de NWM pode-se avaliar que o produto analisado tenha determinada homogeneidade química e dimensional, pois a deconvolução de sua DTG fornece duas curvas distintas, uma com um  $T_{max}$  em 310 °C, podendo ser atribuída à estrutura amorfa e/ou uma forma cristalina polimórfica da celulose resultante do processo de mercerização e outra, mais estável, em 338 °C, atribuída a uma fase cristalina (JIN *et al.*, 2016). A área (S) da curva em 338 °C predomina na DTG de NWM, conforme visualizado na Tabela 3, indicando que essa fase é a responsável pela reação de degradação principal da pirólise.

**Tabela 3: Temperatura de maior taxa de conversão de pirólise ( $T_{max}$ ) e áreas relativas (S) das curvas deconvoluídas da 1ª derivada da curva termogravimétrica (DDTG).**

DDTG	$S_{FBM}(\%)$	$T_{max} (^\circ\text{C})$	$S_{FPM}(\%)$	$T_{max} (^\circ\text{C})$	$S_{NWM}(\%)$	$T_{max} (^\circ\text{C})$
Curva 1	2,59	258	10,68	261	22,46	310
Curva 2	92,78	331	63,24	316	77,54	338
Curva 3	4,62	367	26,08	336	--	--

No gráfico da Figura 17, pode-se observar a relação entre as fases amorfas e cristalinas e hemicelulose das amostras de FPM e NWM determinados por termogravimetria.



**Figura 17: Comparação das áreas (%) das DDTG de NWM e FPM. Os picos são atribuídos a hemicelulose, celulose amorfa e cristalina respectivamente.**

A DDTG para FPM forneceu três curvas distintas, com picos em 261, 316 e 336  $^\circ\text{C}$ , estas curvas podem ser atribuídas a hemicelulose, fração amorfa e/ou fração polimórfica de uma fase e um outro polimorfo da celulose, respectivamente. Pode-se observar na Tabela 2, que em FPM, a curva de maior área é relativa à

fração amorfa/fase cristalina polimórfica da amostra. Em FBM foram possíveis se obter três DDTG, com  $T_{max}$  em 258, 331 e 367 °C, podendo ser atribuída a degradação da hemicelulose, celulose e uma fração oleosa da amostra respectivamente (AMUTIO *et al.*, 2012, 2013; STOLAREK e LEDAKOWICZ, 2005). Nesta última amostra o pico relativo à celulose não distingue a fase amorfa da cristalina devido à heterogeneidade do sistema, pois é possível que vários outros componentes desta mistura estejam influenciando ou competindo com a pirólise da celulose nesta faixa de temperatura.

Para sistemas contendo polímeros celulósicos, uma proposta interessante é de se avaliar o intervalo de temperatura em que a DDTG é calculada ( $\Delta T_b$  – variação da temperatura da meia altura do pico), entretanto deve-se levar em consideração a área desta curva, que está relacionada com a quantidade de determinado componente na amostra (OLADOKUN *et al.*, 2016). Assim, fazendo uma relação (P) entre  $\Delta T_b$  e a área relativa da DDTG (S) pode-se avaliar a homogeneidade química e/ou dimensional do componente, podendo aferir que quanto menor este valor, em determinadas condições de análise, mais homogêneo será o componente. O intervalo pode ser  $\Delta T_b$  calculado pela diferença entre a temperatura *offset* ( $T_{offset}$ ) e *onset* ( $T_{onset}$ ) da meia altura de DDTG, de acordo com a equação 1 e S pela equação 2.

$$\Delta T_b = T_{endset} - T_{onset} \quad (1)$$

$$P = \frac{S}{\Delta T_b} \quad (2)$$

Na Tabela 4, podem-se visualizar os valores de  $T_{onset}$ ,  $T_{offset}$ , o valor de  $\Delta T_b$  e P das curvas DDTG relacionadas à celulose, mostrando que a DDTG de NWM possui menor valor de P, comprovando assim sua homogeneidade.

**Tabela 4: Valores de Temperatura inicial ( $T_{onset}$ ) e Temperatura final de degradação térmica ( $T_{offset}$ ), valores de  $\Delta T_b$ , S e P da FBM, FPM e NWM.**

DDTG	$T_{onset}$ (°C)	$T_{offset}$ (°C)	$\Delta T_b$	S	P
FBM	296	368	72	6620,0	91,9
FPM	323	350	27	1470,0	54,5
NWM	321	355	34	893,4	26,3

### 5.1.3. Espectroscopia de absorção no infravermelho da FBM, FPM e dos NWM

Os espectros FTIR de FBM, FPM e NWM podem ser observados na Figura 18. Na região entre 3000-3720  $\text{cm}^{-1}$  é possível observar a banda relativa ao estiramento O-H, correspondente à ligação de hidrogênio intermolecular e intramolecular, é importante comparar o perfil da curva de NWM nesta região, com estreitamento quando relacionado à mesma banda de FPM e FBM, que pode indicar que as hidroxilas de NWM possuem interações com energias diferentes, e pode estar associado à mudança do arranjo espacial com um favorecimento na associação das hidroxilas presentes na estrutura da celulose.

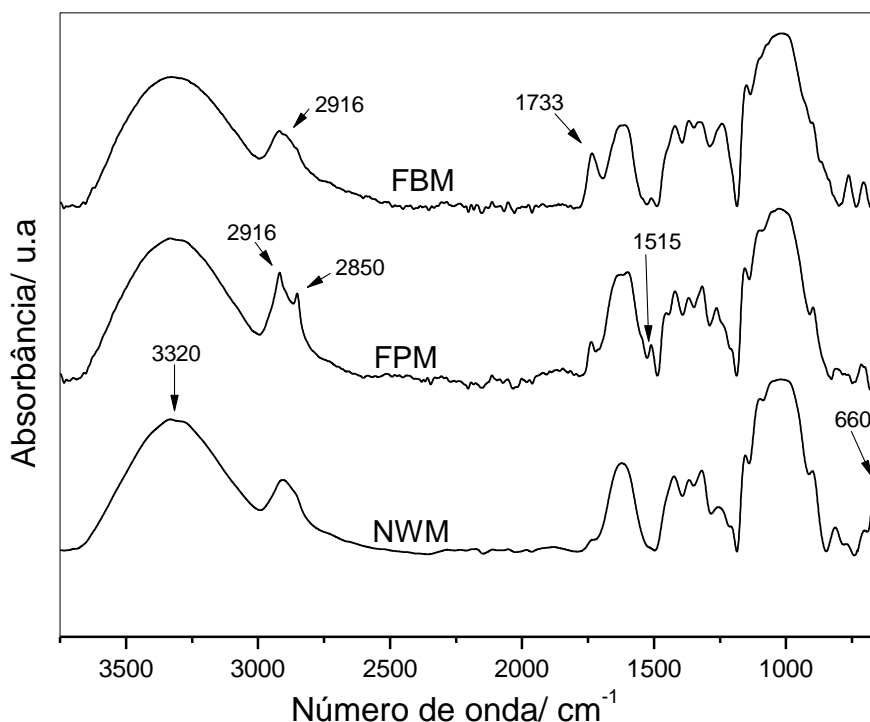


Figura 18: Espectros de absorção no infravermelho (FTIR) de FBM, FPM e NWM.

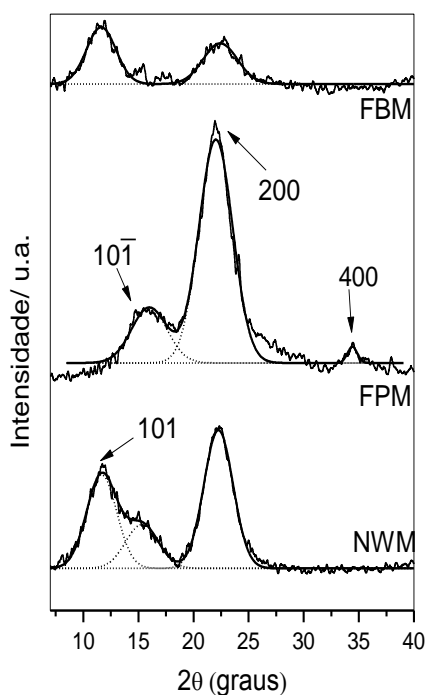
As bandas em 2916 e 2852  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas às deformações axiais da ligação C–H para carbonos secundários ( $-\text{CH}_2-$ ) e primários ( $-\text{CH}_3$ ), respectivamente. Na amostra FPM estas bandas são destacadas devido à presença destes grupos na fração amorfa do polímero, assim pode-se atribuir a ausência deste perfil em NWM devido ao arranjo exclusivamente cristalino, indisponibilizando esses grupos devido a maior organização das cadeias celulósicas.

O sinal em 1733  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído a um grupo éster acetil e urônicos e/ou a ligações éster dos grupos carboxilas presentes nas hemiceluloses, fica evidente a diminuição da intensidade deste pico com o tratamento químico da matéria prima. O mesmo ocorre com o sinal em 1515  $\text{cm}^{-1}$ , relativa a C=C, que deixa de existir em NWM, indicando a remoção de componentes não celulósicos na amostra. O sinal em 660  $\text{cm}^{-1}$  é relativo às ligações de hidrogênio ( $-\text{OH}\cdots\text{O}-$ ) fora do plano de deformação (SHARMA *et al.*, 2012), esta banda aparece proeminente em NWM, indicando maior cristalinidade nesta amostra.



#### 5.1.4 Difração de Raios X da FBM, FPM e dos NWM

Os difratogramas de FBM, FPM e NWM são visualizados na Figura 19. Ambas as três amostras apresentam um pico em  $2\theta$   $22,6^\circ$ , relativo ao plano (200), no entanto FPM apresenta picos em  $17^\circ$  e  $34,5^\circ$ , relativo aos planos  $(10\bar{1})$  e (400), enquanto NWM apresenta um pico em  $12^\circ$  (101) e um ombro em  $17^\circ$  ( $10\bar{1}$ ). Estes sinais estão relacionados com a presença de polimorfos da celulose CI e CII (JIN *et al.*, 2016), indicando que FBM e NWM possuem estas duas fases cristalinas, no entanto FPM apresenta somente os sinais relativos à CI ( $17^\circ$ ,  $22,6^\circ$  e  $34^\circ$ ).



**Figura 19: Difratogramas de FBM, FPM e NWM mostrando os picos e seus respectivos planos.**

Deste modo, levando-se em consideração os difratogramas, pode-se atribuir a degradação térmica da DDTG de FPM em  $316^\circ\text{C}$  e de NWM em  $310^\circ\text{C}$  à fração

amorfa da celulose, e a DDTG em 336 e 338 °C de FPM e NWM, respectivamente, atribuídos unicamente a pirólise das formas polimórficas da celulose.

Pelo difratograma de FPM (Figura 19) pode-se notar um deslocamento vertical de seus picos devido ao halo amorfo detectado na amostra, influenciando no coeficiente de correlação do ajuste da soma dos picos da amostra (Tabela 5). Assim, o valor da cristalinidade aparente (Cr.I) evidencia somente a influência de cada plano cristalino na amostra, referentes a CI e CII, cujos valores percentuais são mostrados junto com o coeficiente de correlação do ajuste da soma dos picos deconvoluídos na Tabela 5.

**Tabela 5: Valores percentuais e o coeficiente de correlação do ajuste da soma dos picos deconvoluídos.**

Planos	FBM	FPM	NWM
(101)	54,47%	0,00%	34,04%
(10 $\bar{1}$ )	0,00%	20,35%	17,23%
(200)	45,53%	78,02%	48,73%
(400)	0,00%	1,64%	0,00%
R <sup>2</sup>	0,9841	0,9238	0,9788

Com estes valores pode-se quantificar, na fase cristalina das amostras, a presença de CI e CII, verificando que FPM possui exclusivamente CI, já que não possui planos cristalinos identificados em (101) característicos de CII, enquanto as outras amostras possuem uma mistura de CI e CII.

Na Tabela 6 pode-se visualizar a cristalinidade relativa da fibra bruta, fibra branqueada e dos *nanowhiskers* de celulose. O aumento de cristalinidade é observado na FPM e nos NWM, onde a FPM obteve aumento de 254,87 % e os NWM 165,62 % quando comparados com a FBM, mostrando a eficiência do tratamento químico nas FBM.

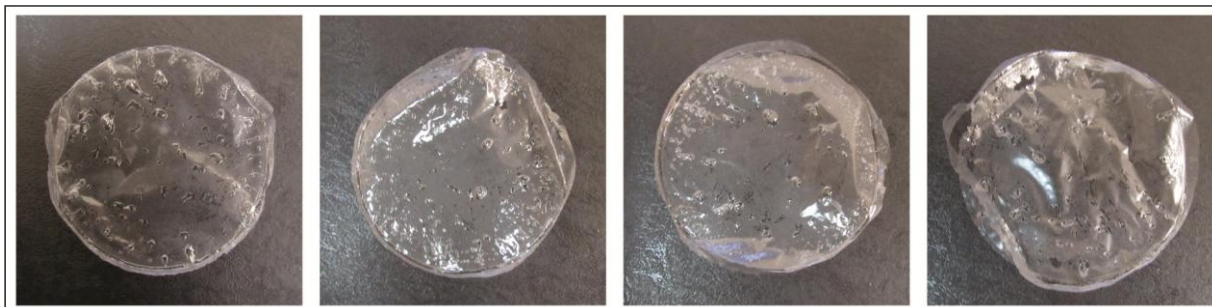
**Tabela 6: Cristalinidade relativa (%) da FBM, FPM e NWM.**

Amostra	FBM (%)	FPM (%)	NWM (%)
Cristalinidade (%)	100	354,87	265,62

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

Foram produzidos uma amostra de PVA, PVA/NW<sub>2,5</sub>, PVA/NW<sub>5</sub> e PVA/NW<sub>10</sub> com suas respectivas proporções de solução de PVA (10 g.L<sup>-1</sup>) e de solução de NWM (0,5 g.L<sup>-1</sup>).

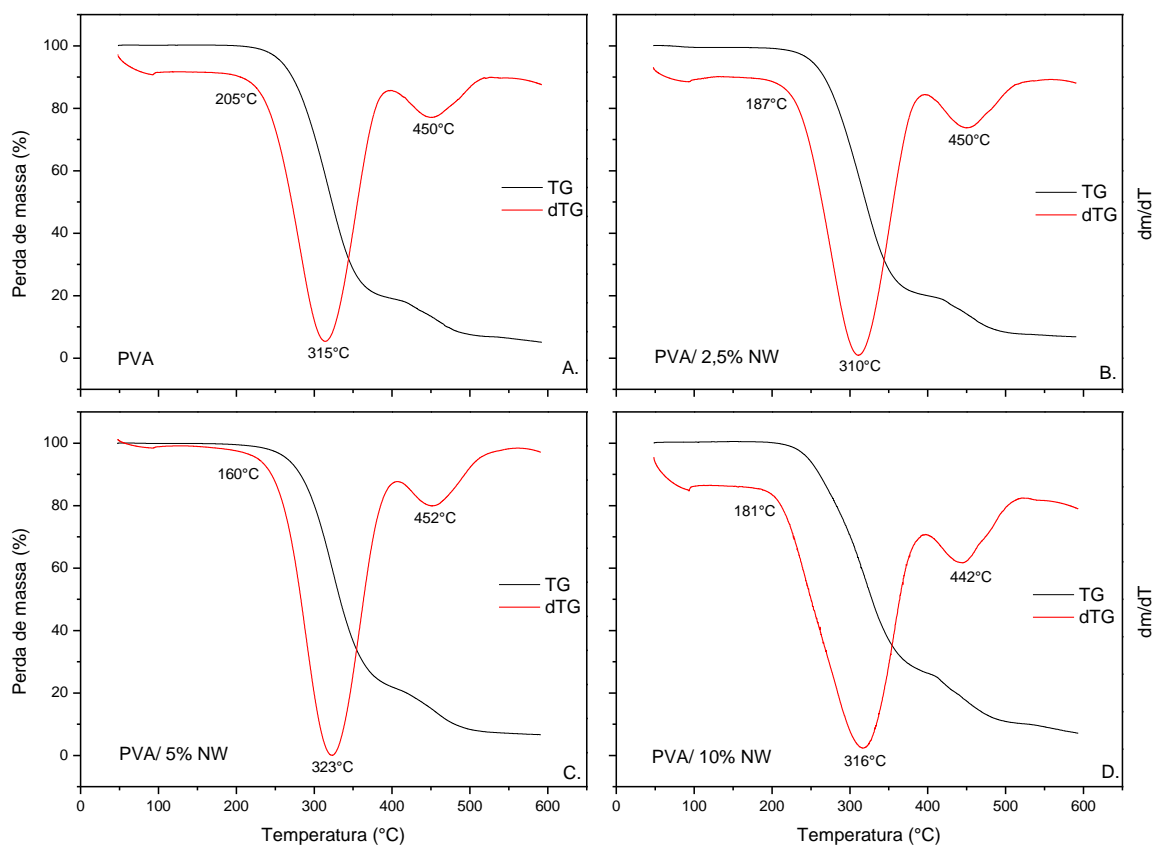
Os nanocompósitos obtidos pela técnica *casting* apresentaram transparência e brilho elevado, conforme é visualizado na Figura 20. Sendo que a transparência dos filmes é um indicativo de uma boa homogeneidade dos *nanowhiskers* na matriz.



**Figura 17: Nanocompósitos PVA, PVA/NW<sub>2,5</sub>, PVA/NW<sub>5</sub> e PVA/NW<sub>10</sub>, respectivamente, obtidos pela técnica *casting*.**

### 5.2.1 Análise termogravimétrica (TGA e DSC) dos nanocompósitos

O resultado das análises de termogravimetria nos mostra o comportamento térmico dos nanocompósitos. Na Figura 21, podem-se visualizar as curvas termogravimétricas (TG) e curvas derivadas (DTG) dos nanocompósitos oriundas do bagaço de mandioca, obtidos por *casting*, com as diferentes proporções de reforço incorporadas aos mesmos.



**Figura 18: Curvas de TG e DTG de PVA, PVA/NW<sub>2,5</sub>, PVA/NW<sub>5</sub> e PVA/NW<sub>10</sub>, mostrando o comportamento térmico dos nanocompósitos.**

Nas curvas de TG e DTG da Figura 21, podem-se observar uma perda de massa que ocorreu em cada evento térmico de acordo com a composição de cada material. Nas curvas observamos três eventos térmicos distintos e a proximidade dos processos nos indica um material mais homogêneo. Nas curvas dos nanocompósitos pode-se observar que no primeiro evento térmico ocorreu perda de massa, em até 105 °C, em todos os nanocompósitos, devido à perda de água (ROSA *et al.*, 2009). Na Tabela 7, podem-se observar os valores da temperatura de início de degradação ( $T_{onset}$ ), temperatura máxima de degradação ( $T_{max}$ ) e temperatura final de degradação ( $T_{offset}$ ) dos nanocompósitos no segundo evento térmico, onde a temperatura do pico varia de 310 a 323 °C.

**Tabela 7: Temperaturas  $T_{onset}$ ,  $T_{max}$  e  $T_{offset}$  de PVA, PVA/NW<sub>2,5</sub>, PVA/NW<sub>5</sub> e PVA/NW<sub>10</sub>, no segundo evento térmico, onde a temperatura do pico varia de 310 a 323 °C.**

Amostra	PVA	PVA/NW <sub>2,5</sub>	PVA/NW <sub>5</sub>	PVA/NW <sub>10</sub>
$T_{onset}$	205	187	160	181
$T_{max}$	315	310	323	316
$T_{offset}$	397	394	400	396

O segundo evento térmico dos nanocompósitos é atribuído a degradação estrutural do PVA com uma perda de massa que varia de 81%, 80%, 79% e 75% correspondendo ao PVA, PVA/NW<sub>2,5</sub>, PVA/NW<sub>5</sub> e PVA/NW<sub>10</sub>. O terceiro evento térmico, na faixa de 400 °C, ocorre pela clivagem do esqueleto do PVA (SILVÉRIO, 2013).

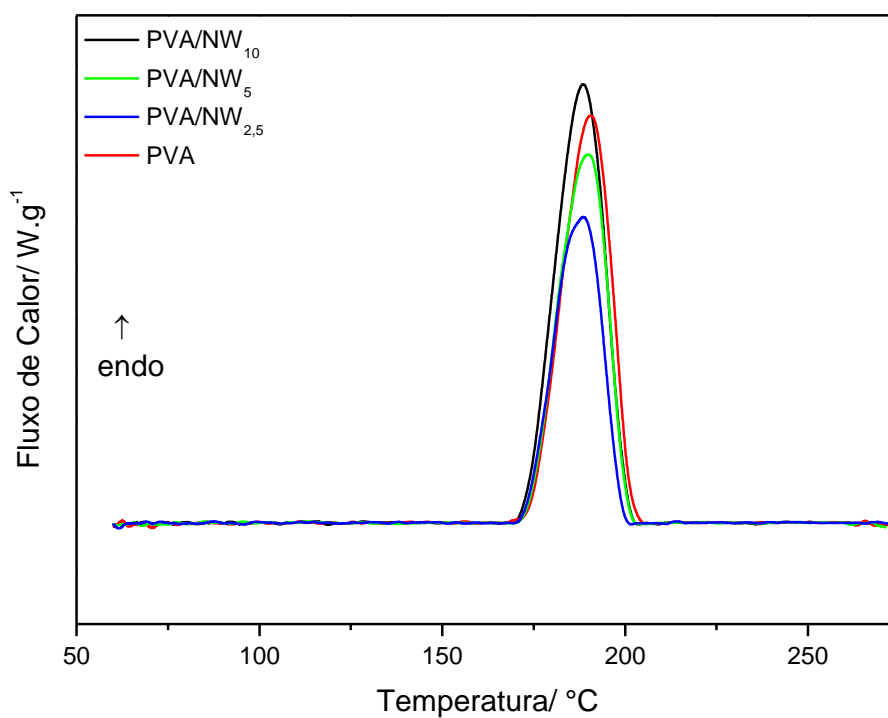
A incorporação de 5% de NWM na matriz de PVA apresentou melhor resultado dentre todos os nanocompósitos formados. Este apresentou um aumento na estabilidade térmica conforme os dois picos apresentados, quando comparado ao PVA, onde o reforço nessa proporção aumentou a temperatura de máxima de degradação em 8 °C no primeiro pico e aumentou a temperatura de máxima de degradação de 450 a 452 °C no segundo pico da curva, isso indica que o reforço de 5% de NWM aumentou a estabilidade térmica do polímero, ou seja, esse nanocompósito apresentou características mais cristalinas (ROSA, 2012).

A incorporação de 2,5% de NWM acelerou a degradação do nanocompósitos em 5 °C no primeiro evento e manteve a temperatura de degradação no segundo evento, quando comparado à curva de PVA.

Com a incorporação de 10% de NWM foi observado um aumento de 1 °C na degradação do segundo pico, considerando esse aumento de menor relevância e a temperatura do segundo pico diminuiu em 8 °C, característica esta atribuída provavelmente devido à saturação de reforço com NWM incorporado no PVA/NW<sub>10</sub>. A massa residual presente dos nanocompósitos foi de 5 a 7%.

Na Figura 22 é possível visualizar o gráfico com as curvas de DSC do PVA e dos nanocompósitos, onde pode-se observar em todas as curvas um processo endotérmico, ou seja, o processo ocorre com absorção de calor. As temperaturas de fusão dos nanocompósitos com 2,5 %, 5 % e 10 % foram de 188,3°C, 189,6 °C e 188,3 °C respectivamente. Portanto, ocorreu uma diminuição quando foram comparados com o PVA que mostrou uma temperatura de fusão em 190,8 °C.

Resultados parecidos foram obtidos por Mandal e Chakrabarty (2014), quando adicionaram 5 e 10 % de *nanowhiskers* extraídos de bagaço de cana-de-açúcar em matriz PVA.



**Figura 19: Curvas DSC dos nanocompósitos PVA, PVA/NW<sub>2,5</sub>, PVA/NW<sub>5</sub> e PVA/NW<sub>10</sub>, mostrando um processo endotérmico, ou seja, com absorção de calor.**

Na Tabela 8, pode-se visualizar a temperatura de fusão e entalpia de fusão dos nanocompósitos, onde não foram observadas maiores oscilações entre as temperaturas de fusão. O  $\Delta H$  dos nanocompósitos de PVA, PVA/NW<sub>2,5</sub>, PVA/NW<sub>5</sub> e PVA/NW<sub>10</sub> corresponde a 7,9 %, 5,81 %, 7,13 % e 8,56 % respectivamente quando comparados com o  $\Delta H$  do PVA 100 % cristalino que é de 161 J.g<sup>-1</sup> (BLAINE, 2016).

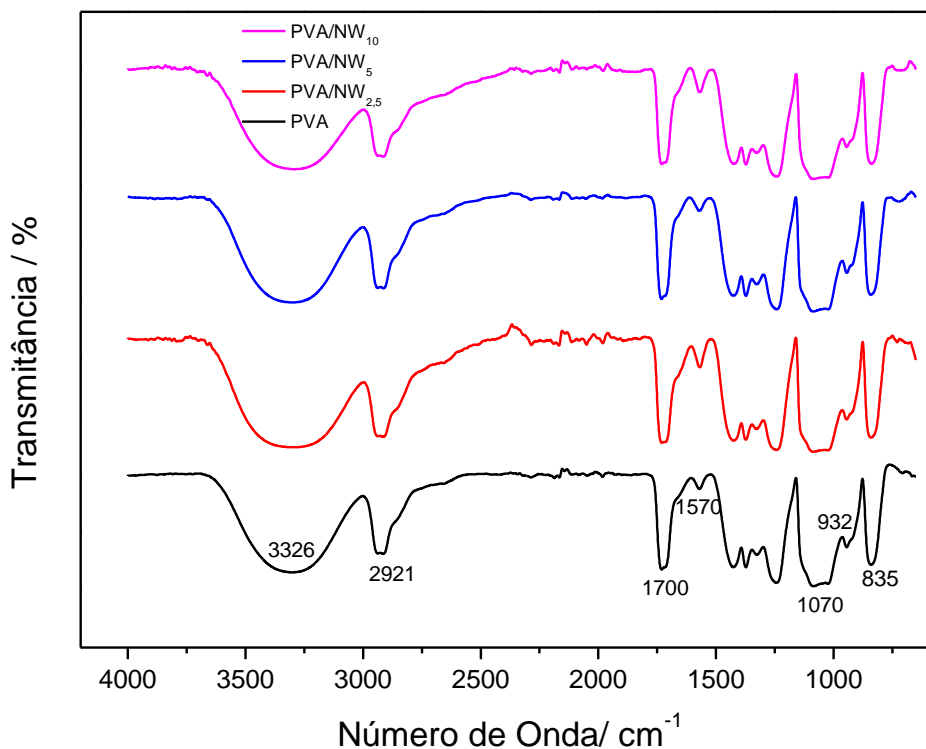
**Tabela 8: Dados de temperatura de fusão (Tf) e entalpia de fusão  $\Delta H$  (J.g<sup>-1</sup>) dos nanocompósitos PVA, PVA/NW<sub>2,5</sub>, PVA/NW<sub>5</sub> e PVA/NW<sub>10</sub>.**

DSC	PVA	PVA/NW <sub>2,5</sub>	PVA/NW <sub>5</sub>	PVA/NW <sub>10</sub>
Tf (°C)	190,8	188,3	189,6	188,3
$\Delta H$ (J.g <sup>-1</sup> )	12,73	9,36	11,49	13,79

### 5.2.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho dos nanocompósitos

Pode-se observar na Figura 23 uma diferença nos espectros de FTIR do PVA quando comparado com os nanocompósitos de PVA/NW<sub>2,5</sub>, PVA/NW<sub>5</sub> e PVA/NW<sub>10</sub>, onde praticamente todos os picos são atribuídos ao PVA. Esse fato pode ser explicado, pois embora os grupos hidroxilas da superfície do *nanowhiskers* interajam com as hidroxilas adjacentes da matriz PVA, por meio de ligação de valência secundária, sua detecção nos espectros é baixa, provavelmente devido a baixa concentração de reforço aplicado nos nanocompósitos (MANDAL e CHAKRABARTY, 2014).





**Figura 20: Espectros de absorção no infravermelho (FTIR) dos nanocompósitos PVA, PVA/NW<sub>2,5</sub>, PVA/NW<sub>5</sub> e PVA/NW<sub>10</sub>.**

No espectro, pode-se observar uma banda larga e forte de difração na faixa de  $3326\text{ cm}^{-1}$  atribuída à vibração de estiramento dos grupos OH das ligações de hidrogênio inter e intramolecular dos grupos hidroxila do PVA e dos nanocompósitos com reforço de NWM. Observa-se uma banda em  $2921\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento C-H alifático dos grupos alquila do PVA e dos nanocompósitos PVA/NW<sub>2,5</sub>, PVA/NW<sub>5</sub> e PVA/NW<sub>10</sub> (MANDAL e CHAKRABARTY, 2014). A banda em torno de  $1700\text{ cm}^{-1}$  está relacionada ao acetato residual na matriz de PVA, demonstrado pela vibração de estiramento de C=O e C-O (THOMAS *et al.*, 2001).

Na banda em  $1570\text{ cm}^{-1}$  ocorreu um aumento na intensidade nos nanocompósitos com 2,5 e 10% de reforço de NWM, enquanto que o nanocompósito com 5% de reforço de NWM permaneceu semelhante ao PVA. De acordo com Krimm *et al.*, (1956), o PVA pode conter alguns grupos de C=O dentro da cadeia, atribuídos a grupos  $\beta$  - dicetona. Portanto, neste trabalho, a banda de  $1570\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a grupos de  $\beta$  - dicetona, provavelmente na forma de enol, amparado pela presença de banda em  $1700\text{ cm}^{-1}$ , sendo esta associada à vibração de

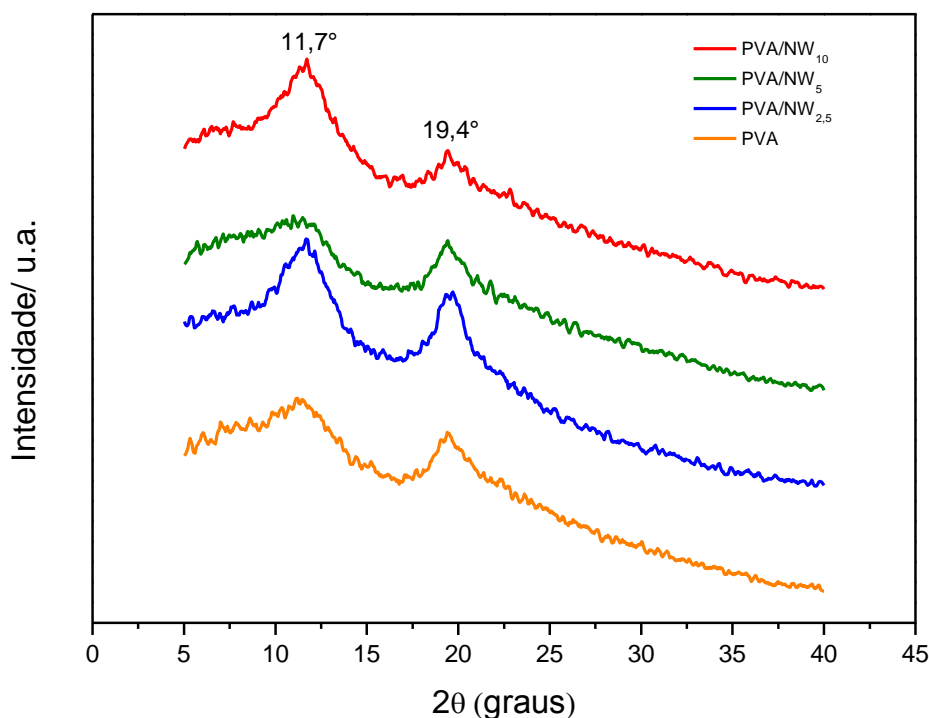
alongamento de funcionalidade de C=O, que é a verificação da existência de resíduos dos grupos acetato de vinila parcialmente hidrolisado de PVA e que provavelmente deu origem as vibrações na banda em  $1570\text{ cm}^{-1}$  (RADOSAVLJEVIC *et al.*, 2012). Levando-se em conta a presença de grupos OH na superfície dos *nanowhiskers*, provavelmente ocorreu ligação de hidrogênio entre o reforço de NWM e os grupos  $\beta$ -dicetona da cadeia de PVA, explicando esse aumento de vibração na banda em  $1570\text{ cm}^{-1}$  no nanocompósito com 2,5 e 10 % de reforço com NWM.

As bandas que ocorrem a  $1.070$ ,  $932$  e  $835\text{ cm}^{-1}$ , características do PVA, são atribuídas para o alongamento de C-O,  $-\text{CH}_2$  e flexão de  $-\text{CH}$ , respectivamente (LIU *et al.*, 2013).

### 5.2.3 Difração de Raios X dos nanocompósitos

Quando ocorre incorporação de *nanowhiskers* em biopolímeros, estes podem sofrer alterações, pois esse reforço atua como agente nucleante e assim aumenta a cristalinidade dos polímeros. Essa cristalinidade na união dos polímeros e dos *nanowhiskers* pode ser analisada pela técnica de difração de raios X (BENINI, 2015).

A análise de DRX é uma forma de acompanhar a alteração na cristalinidade que ocorre nos nanocompósitos com a adição de proporções crescentes de NWM na matriz PVA. Na Figura 24 pode-se visualizar os difratogramas de raios-x para os nanocompósitos PVA, PVA/NW<sub>2,5</sub>, PVA/NW<sub>5</sub> e PVA/NW<sub>10</sub>.



**Figura 21: Difratogramas dos nanocompósitos PVA, PVA/NW<sub>2,5</sub>, PVA/NW<sub>5</sub> e PVA/NW<sub>10</sub>.**

O pico em  $11,7^\circ$  é atribuído provavelmente a formação de planos paralelos devido ao anelamento do PVA obtido por *casting* e o pico em  $19,4^\circ$  pode ser explicado pela estrutura ortorrômbica semi-cristalina do PVA (KURUMOVA *et al.*, 2000). É possível observar no difratograma, de acordo com as posições dos picos de difração presentes, que os mesmos são características indicando que a estrutura cristalina do PVA é monoclinica (GUERRINI *et al.*, 2006).

Para o nanocompósito com reforço de 2,5% de NWM ocorreu um aumento na intensidade do pico em  $2\theta \approx 19,4^\circ$ , enquanto que nos nanocompósitos com concentrações de 5 e 10% apresentaram uma diminuição no pico de difração neste mesmo ângulo.

Para visualização das modificações de cristalinidade dos nanocompósitos foi realizado a verificação da área da parte cristalina de cada um, onde cada área apresentou cristalinidade relativa comparada ao PVA. As diferenças de cristalinidade relativa foram calculadas comparadas ao PVA e podem ser visualizadas na Tabela 9.

**Tabela 9: Cristalinidade relativa (%) dos nanocompósitos PVA, PVA/NW<sub>2,5</sub>, PVA/NW<sub>5</sub> e PVA/NW<sub>10</sub>.**

Amostra	PVA	PVA/NW <sub>2,5</sub>	PVA/NW <sub>5</sub>	PVA/NW <sub>10</sub>
Cristalinidade (%)	100	138,17	52,66	77,61

A cristalinidade relativa calculada em comparação com o PVA apresentou um aumento significativo no nanocompósito com 2,5 % de NWM, com aumento de cristalinidade de 38 %, sendo que na análise térmica, a  $T_{onset}$  foi maior nesse nanocompósito quando comparado com os nanocompósitos com 5 % e 10 % de NWM. Os nanocompósitos com 5 % e 10 % de NWM incorporados na matriz, tiveram redução de cristalinidade de 47,34 % e 22,39 % respectivamente, quando foram comparados com o PVA.

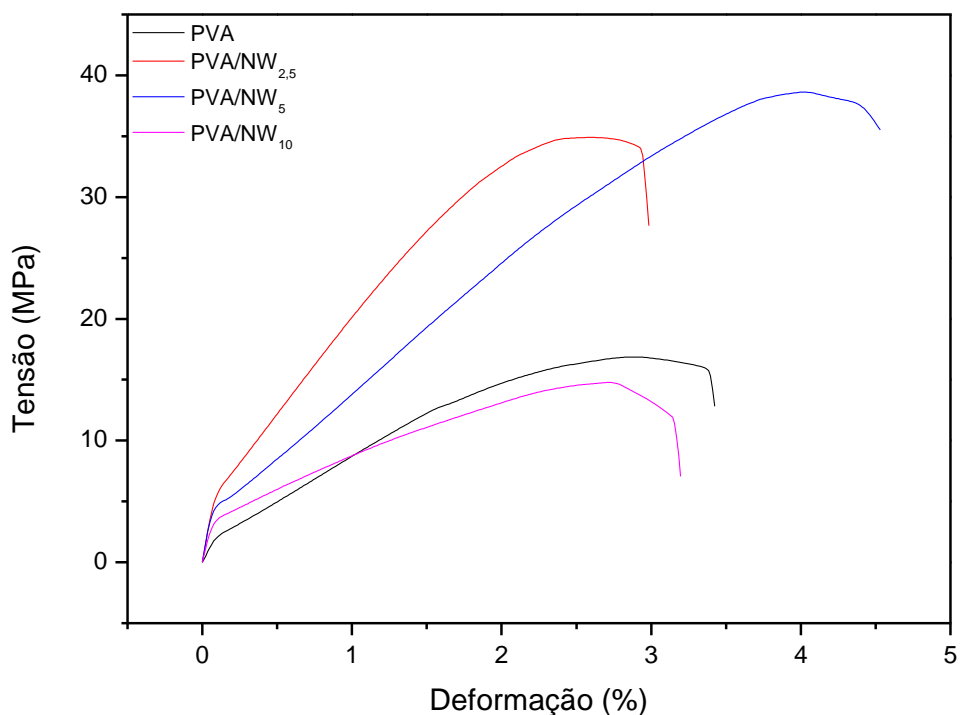
#### 5.2.4 Análise Mecânica – Ensaio de Tração dos nanocompósitos

O ensaio de tração é utilizado para avaliar as propriedades mecânicas de um material. Essa análise permite a determinação do módulo de Young, ou módulo de elasticidade, medida que indica o nível de rigidez do material, além de indicar a tensão que este suporta. Na Figura 25 pode-se observar uma amostra de um nanocompósito de PVA com reforço de NWM no equipamento texturômetro para iniciar a tração.



**Figura 22: Análise mecânica de tração sendo realizada no nanocompósito.**

A partir do ensaio de tração do PVA e dos nanocompósitos, foram determinadas as propriedades mecânicas dessas amostras. O resultado de cada ensaio gerou um gráfico com uma curva de tensão *versus* deformação. Por meio dos dados dessa curva foram obtidas medidas como módulo de Young ou elasticidade e tensão máxima. O módulo de Young nos indica a rigidez ou resistência do material à deformação elástica. Na Figura 26, pode-se observar o gráfico tensão *versus* deformação do PVA e dos nanocompósitos PVA/NW<sub>2,5</sub>, PVA/NW<sub>5</sub> e PVA/NW<sub>10</sub>.



**Figura 23: Gráfico das curvas tensão-deformação dos nanocompósitos PVA, PVA/NW<sub>2,5</sub>, PVA/NW<sub>5</sub> e PVA/NW<sub>10</sub>.**

Um aumento na resistência à tração com o aumento de reforço de 2,5 e 5% de NWM foi observado nos resultados quando comparado com o PVA. O ensaio de tração foi realizado nos nanocompósitos em triplicata, onde foram utilizados os valores da média de cada amostra. Os valores resultantes do ensaio de tração dos nanocompósitos podem ser visualizados na Tabela 10.

**Tabela 10: Propriedades mecânicas dos nanocompósitos PVA, PVA/NW<sub>2,5</sub>, PVA/NW<sub>5</sub> e PVA/NW<sub>10</sub>.**

Amostra	Módulo de Elasticidade (MPa)	Limite de Resistência (MPa)	Tensão de ruptura (MPa)
PVA	2,41	16,89	15,74
PVA/NW <sub>2,5</sub>	6,47	34,91	34,01
PVA/NW <sub>5</sub>	5,35	38,66	35,59
PVA/NW <sub>10</sub>	3,99	14,71	11,86

O nanocompósito PVA/NW<sub>5</sub> apresentou aumento de 122 % no módulo de Young e o nanocompósito PVA/NW<sub>10</sub> apresentou um aumento de 65,6 % quando foram comparados com o módulo de elasticidade do PVA. Mas o melhor resultado do módulo de elasticidade obtido na análise de tração foi do nanocompósito PVA/NW<sub>2,5</sub>, com aumento de 168,5 % quando comparado com o PVA, ou seja, esse nanocompósito apresentou maior rigidez dos demais, com a incorporação de menor carga de NWM. Somente neste nanocompósito PVA/NW<sub>2,5</sub> ocorreu aumento de cristalinidade como foi observado na Tabela 9.

A resistência dos nanocompósitos com 2,5 % e 5 % aumentou com a adição de carga de NWM quando comparados com o PVA, sendo os aumentos correspondentes a 106,7 % e 128,9 % respectivamente. Portanto, o nanocompósito PVA/NW<sub>5</sub> apresentou maior limite de resistência, pois necessitou de maior tensão para seu rompimento comparado com os demais. Este nanocompósito PVA/NW<sub>5</sub> resultou também melhor resultado na análise térmica, obtendo uma temperatura máxima de degradação superior dos demais nanocompósitos.

Esse aumento de resistência pode ser atribuído a rigidez que os *nanowhiskers* conferem aos nanocompósitos, devido a extensas ligações de hidrogênio inter e intra moleculares presentes na mesma. Outro fator importante a ser atribuído é a distribuição homogênea do reforço na matriz PVA, assim como a compatibilidade entre a os dois materiais que foi obtida pela elevada área superficial interfacial (MANDAL e CHAKRABARTY, 2014).

O nanocompósito com 10 % de reforço apresentou uma diminuição da resistência em 12,9 % quando comparado ao PVA.

## 6 CONCLUSÃO

O presente trabalho mostrou a possibilidade de se obter *nanowhiskers* a partir do bagaço de mandioca gerado em fecularia. Os tratamentos químicos, os quais as fibras foram submetidas, contribuíram de forma significativa para eliminar componentes não celulósicos presentes nas fibras.

As FPM e os NWM obtiveram resultados térmicos satisfatórios quando comparados com a FBM, pois avaliando a estabilidade térmica e a temperatura *onset* da curva TG de cada uma, foi possível observar que NWM apresentou maior estabilidade térmica.

Os espectros apresentaram bandas que ocorreram na amostra de FPM devido à presença dos grupos na fração amorfa do polímero. Já a ausência destas bandas na amostra de NWM é atribuída pelo arranjo exclusivamente cristalino que essa amostra apresentou.

Sinais relativos às ligações de hidrogênio foram observados nas amostras, sendo que estes aparecem proeminente em NWM, indicando maior cristalinidade nesta amostra.

O difratograma apresentou picos atribuídos aos polimorfos da celulose CI e CII, indicando que FBM e NWM possuem estas duas fases cristalinas, no entanto FPM apresenta somente os sinais relativos à CI. A cristalinidade relativa dos NWM e da FPM aumentou de forma significativa, de 254,87 % e 165,62 % respectivamente, quando comparada com a cristalinidade da FBM.

Os nanocompósitos obtidos pela técnica *casting* apresentaram transparência e brilho elevado, sendo que a transparência dos nanocompósitos é um indicativo de uma boa homogeneidade dos *nanowhiskers* na matriz. A estabilidade térmica do nanocompósito aumentou com reforço de 5% de NWM. Na análise de FTIR, praticamente ocorreram bandas que são características do PVA.

O difratograma do DRX apresentou aumento de cristalinidade do nanocompósito com 2,5 % de NWM, numa faixa de aumento de 38 %. As propriedades mecânicas apresentaram melhorias significativas nos nanocompósitos com reforço de NWM. O nanocompósito que apresentou maior módulo de elasticidade foi aquele com menos reforço de NWM, ou seja, com 2,5 %. Já o



nanocompósito com reforço de 5 % de NWM apresentou maior limite de resistência a tensão.

O presente trabalho constatou que a utilização da massa residual de fecularias torna-se de utilização promissora na produção de *nanowhiskers* e incorporação dos mesmos em nanocompósitos como reforço.

## 7 REFERÊNCIAS

ALBERS, A. P. F., MELCHIADES, F. G., MACHADO, R., BALDO, J. B., BOSCHI, A. O. **Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X**. 2002. Vol. 48. Nº 305. Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos/SP. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S036669132002000100008](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S036669132002000100008)> . Acesso em: 07 Fev.2016.

ALEMDAR, Ayse.; SAIN, Mohini. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues – wheat straw and soy hulls. **Bioresource Technology**. 99. pp. 1664-1671. 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM 1131-08: Standard test method for compositional analysis by thermogravimetry. ASTM International. 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D882-02**: Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. ASTM International. Philadelphia. 2002.

AMUTIO, M. *et al.*,. Kinetic study of lignocellulosic biomass oxidative pyrolysis. **Fuel**. Vol. 95, p. 305–311. 2012. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.10.008>>. Acesso em: 17 Jun. 2016.

AMUTIO, M. *et al.*,. Pyrolysis kinetics of forestry residues from the Portuguese Central Inland Region. 2013. **Chemical Engineering Research and Design**, Vol. 91. pp. 2682–2690. 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263876213002505>>. Acesso em: 17 Jun. 2016.

ASHORI, Alireza. Wood-plastic composites as promising green—composites for automotive industries. **Bioresource Technology**. Vol. 99. pp. 4661-4667. 2008.

ASKADSKII, Andrey A. **In Computational Materials Science of Polymers**. Temperature of Onset of Intense Thermal Degradation of Polymers Engineering. Chapter VII . 2003. 696 p. pp. 145–173. 2003.

AZEVEDO, M. A. B. **Diferentes processos de branqueamento da celulose e seus efeitos nas propriedades físicas e cristalinidade**. 2011. Tese (Doutorado em Química). Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2011. Disponível em: <[http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/bitstream/handle/1843/SFSA95JVPB/tese\\_marco\\_vs\\_final.pdf?sequence=1](http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/bitstream/handle/1843/SFSA95JVPB/tese_marco_vs_final.pdf?sequence=1)>. Acesso em 12 Jun. 2016.

BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. 2008. Ed. Elsevier. Disponível em: <[http://www.if.ufrj.br/biolig/art\\_citados/Monomers,%20Polymers%20and%20Composites%20from%20Renewable%20Resources.pdf](http://www.if.ufrj.br/biolig/art_citados/Monomers,%20Polymers%20and%20Composites%20from%20Renewable%20Resources.pdf)>. Acesso em: 10 Fev.2016.

BENINI, Kelly C. C. C. **Compósitos de nanocelulose / PHBV: manta microfibrilica por eletrofição**. 2015. Tese (Doutorado em Eng. Mecânica). Universidade Estadual Paulista. Guaratinguetá/SP. 2015. Disponível em: <<http://www.athena.biblioteca.unesp.br/exlibris/bd/cathedra/04-052015/000825396.pdf>>. Acesso em: 02 Jun. 2016.

BILLMEYER, F. W. **Textbook of polymer science**. Ed. John Wiley & Song. 3º Ed. 598 p. 1971.

BLAINE, Roger L. Thermal Applications Note. **Polymer Heats of Fusion**. TA Instruments. USA. Disponível em: <[http://www.tainstruments.co.jp/application/pdf/Thermal\\_Library/Applications\\_Notes/TN048.PDF](http://www.tainstruments.co.jp/application/pdf/Thermal_Library/Applications_Notes/TN048.PDF)>. Acesso em: 15 Jul.2016.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E.M.; MÉLO, T.J.A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. 2011. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos – REMAP**. Vol. 6. pp. 127-139. Campina Grande/ PB. 2011. Disponível em: <<http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/viewFile/222/204>>. Acesso em: 25 Abril.2016.

CALDEIRA, Mariana S. **Produção de nanocompósito utilizando diferentes fontes de celulose como reforço**. 2013. Dissertação (Mestrado em Energia na Agricultura). Faculdade de Ciências Agrônômicas. Botucatu. SP. 2013. Disponível em: <<http://www.pg.fca.unesp.br/Teses/PDFs/Arq1216.pdf>>. Acesso em: 23 ago. 2016.

CALLISTER JR, D. W. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução**. 7ª Ed. Rio de Janeiro. LTC. 2008.

CAMARGO, Karina F. de; LEONEL, Magali.; MISCHAN Martha M. Produção de biscoitos extrusados de polvilho azedo com fibras: efeito de parâmetros operacionais sobre as propriedades físicas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas/SP. Vol. 28. Nº 3. pp. 586-591. 2008.

CENTEC. Instituto Centro de Ensino Tecnológico. **Produtor de Mandioca**. p. 12. 2ª Ed. Rev. Fortaleza/CE. Ministério da Ciência e Tecnologia. 2004.

CEPEA. Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada. ESALQ/USP. Disponível em: <<http://www.abam.com.br/estatisticas-producao.php>>. Acesso em: 14 Set.2015.

CEREDA, Marney P. **Resíduos da Industrialização da Mandioca no Brasil**. Paulicéia. São Paulo. pp. 11-13. 1994.

DENARI, Gabriela B.; CAVALHEIRO, Éder Tadeu G. **Princípios e Aplicações da Análise Térmica**. 2012. Material de apoio. Instituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos/SP. 2012. Disponível em: <[file:///D:/Downloads/GabrielaBuenoDenari\\_Revisado\\_Anexo%20\(1\).pdf](file:///D:/Downloads/GabrielaBuenoDenari_Revisado_Anexo%20(1).pdf)>. Acesso em: 05 Jul. 2015.

DUFRESNE, Alain. **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. Cellulose-Based Composites and Nanocomposites. Chapter 19. Grenoble Institute of Technology. pp. 401- 418. 2008.

EMBRAPA. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Mandioca e sua importância econômica. **Embrapa Mandioca e Fruticultura**. Disponível em: <[https://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Mandioca/mandioca\\_cerrados/importancia.htm](https://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Mandioca/mandioca_cerrados/importancia.htm)>. Acesso em: 15 Jan.2015.

ESMERALDO, M. A. **Preparação de novos compósitos suportados em matriz de fibra vegetal/natural**. 2006. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós-graduação em Química Inorgânica. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza. 2006. Disponível em: <[http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/2260/1/2006\\_dis\\_Mil\\_Esmaraldo.pdf](http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/2260/1/2006_dis_Mil_Esmaraldo.pdf)>. Acesso em: 10 Maio.2016.

FERNANDES, Gerson A. **Desenvolvimento de espumas semi-rígidas de poliestireno com propriedades oxi-biodegradáveis**. 2009. 120 f. Tese (Doutorado em Eng. Química). Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2009.

FERREIRA, Adriane de M. **Estudo de Composições de Amido Termoplástico: Extrusão Reativa e Nanocompósitos com Microfibrilas de Celulose**. 2011. 110f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais. Universidade Federal de São Carlos. São Paulo. 2011. Disponível em: <[https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/1165/FERREIRA\\_Adriane\\_2011.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/1165/FERREIRA_Adriane_2011.pdf?sequence=1&isAllowed=y)>. Acesso em 17 Nov. 2015.

FILHO, Men de S. M. S. *et. Obtenção de Nanocelulose Extraída das Fibras do Caroço de Manga Tommy Atkins*. 2012. **Comunicado Técnico**. Fortaleza/CE. 2012.

GALLAGHER, Patrick K. **Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry**. Chapter 4. Thermogravimetry and Thermomagnetometry. 1998. Vol. 1. Ed. Elsevier. Disponível em: <[http://doi.org/10.1016/S1573-4374\(98\)80007-1](http://doi.org/10.1016/S1573-4374(98)80007-1)>. Acesso em: 12 Jun.2016.

GIOLITO, IONASHIRO M. **Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica. Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial**. 2004.

GUERRINI, M. L.; BRANCIFORTI, M. C.; BRETAS, R. E. S.; OLIVEIRA, M. P. Electrospinning of aqueous solution of poly (vinyl alcohol). 2006. **Polímeros**. Vol. 16. Nº 4. 2006.

HABIBI, Y; LUCIA, A. L; ROJAS, O. J. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. 2010. **Chemical Reviews**. Nº 110. pp 3479-3500.

HAGE, David. S.; CARR, James D. **Química Analítica e Análise Quantitativa**. 1º Ed. São Paulo. pp. 405. 2012.

HAO, X. Y. et al.,. Dynamic mechanical properties of *whiskers* composites at high strain rates. **Polymer**. Vol. 42. Nº 10. pp. 3528-3534. 2005.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção 2015**. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/prevsaf/>>. Acesso em: 03 Maio. 2016.

JIN, E.; GUO, J.; YANG, F.; ZHU, Y.; SONG, J.; JIN, Y.; ROJAS, O. J. On the polymorphic and morphological changes of cellulose nanocrystals (CNC-I) upon mercerization and conversion to CNC-II. 2016. **Carbohydrate Polymers**. Vol. 143, p. 327–335. 2016. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.01.048>>. Acesso em: 06 Jul.2016.

JOSEPH, Kuruvilla; MEDEIROS, Eliton S.; CARVALHO, Laura H. Compósitos de Matriz Poliéster Reforçados por Fibras Curtas de Sisal. 1999. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. Vol.9. Nº 4. São Carlos. São Paulo. 1999. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S010414281999000400023](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010414281999000400023)> . Acesso em: 05 Jun. 2015.

KRIMM, S.; LIANG, C. Y.; SUTHERLAND, F. H. Infrared Spectra of High Polymers. Polyvinyl Alcohol. 1956. **Journal of Polymer Science**. Vol 22. pp. 227-247. Michigan. 1956.

KURUMOVA, M.; LOPEZ, D.; BENEVENTE, R.; MIJANGOS, C.; PERENA, J. M. Effect of cross linking on the mechanical and thermal properties of poly(vinyl alcohol). **Polymer**. Vol. 41. pp. 9265–9272. 2000.

LEÃO, A. L.; CHERIAN, B. M.; SOUZA, S. F. Isolation of nanocellulose from pineapple leaf fibres by steam explosion. **Carbohydrate Polymers**. Vol. 81. pp. 720-725. 2010. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/profile/Kottai\\_Samy/publication/235354417\\_Isolation\\_of\\_nanocellulose\\_from\\_pineapple\\_leaf\\_fibres\\_by\\_steam\\_explosion/links/553647170cf268fd00166f94.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Kottai_Samy/publication/235354417_Isolation_of_nanocellulose_from_pineapple_leaf_fibres_by_steam_explosion/links/553647170cf268fd00166f94.pdf)>. Acesso em 12 abril.2016.

LIMA, José Dantas. **Gestão de Resíduos Sólidos Urbanos no Brasil**. Vol. 2000. 267 p. p.35. 2001.

LIMA, M. M. S.; BORSALI, R. Rodlike cellulose microcrystals: structure, properties, and applications. 2004. **Macromolecular Rapid Communications**. Vol. 25. Nº 7. pp. 771-787. 2004.

LIU, D.; SUN, X.; TIAN, H.; MAITI, S.; MA, Z. Effects of cellulose nanofibrils on the structure and properties on PVA nanocomposites. 2013. **Cellulose**. Vol. 20. pp 2981–2989. 2013.

MACHADO, Bruna A. S.; NUNES, Itaciara L.; PEREIRA, Fabiano V.; DRUZIAN, Janice I. Desenvolvimento e avaliação da eficácia de filmes biodegradáveis de amido de mandioca com nanocelulose como reforço e com extrato de erva-mate como aditivo antioxidante. 2012. Santa Maria. RS. **Rev. Ciência Rural**. Vol. 42. Nº 11. pp. 2085-2091. 2012. Disponível em:

<[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0103-84782012001100028](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-84782012001100028)>. Acesso em: 09 fev. 2016.

MANDAL, Arup; CHAKRABARTY, Debabrata. Studies on the mechanical, thermal, morphological and barrier properties of nanocomposites based on poly(vinyl alcohol) and nanocellulose from sugarcane bagasse. 2014. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. Vol. 20. pp. 462–473. 2014.

MARIANO, Marcos. **Obtenção, Caracterização e Aplicação de Nanocristais de celulose obtidos a partir do sisal**. 2013. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal de Santa Catarina. 2013. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/103500/316543.pdf?sequencia=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 15 nov.2015.

MARINELLI, Alessandra L.; MONTEIRO, Marcos R.; AMBRÓSIO, José D. Desenvolvimento de Compósitos Poliméricos com Fibras Vegetais Naturais da Biodiversidade: Uma Contribuição para a Sustentabilidade Amazônica. 2008. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. Vol. 18. Nº 2. pp. 92-99. 2008. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/po/v18n2/a05v18n2.pdf>>. Acesso em: 30 jun. 2015.

MATTOSO, Luís H. C. Conferência internacional de compósitos reforçados com fibras vegetais.1999. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. Vol. 9. Nº 2. São Carlos. São Carlos. 1999. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-14281999000200008&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-14281999000200008&script=sci_arttext)>. Acesso em: 15 Abr.2015.

MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D. THOMAS, M. **Análise Química Quantitativa**. 6º Ed. p. 387. Rio de Janeiro. 2011.

MESQUITA, João P. **Nanocristais de celulose para preparação de bionanocompósitos com quitosana e carbonos nanoestruturados para aplicações ambientais e tecnológicas**. 2012. 189 f. Tese (Doutorado em Ciências Químicas). Programa de Pós-graduação em Ciências Químicas. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2012. Disponível em: <[file:///D:/Downloads/tese\\_31\\_01\\_final\\_banca%20\(1\).pdf](file:///D:/Downloads/tese_31_01_final_banca%20(1).pdf)>. Acesso em: 27 Set.2015.

MESQUITA, J. P. ROCHEL, M. L.; DONNICI, C. L.; PEREIRA, F. V. **Nanobiocompósitos de filmes automontados de quitosana com nanowhiskers de celulose**. 2009. Belo Horizonte/ MG. Disponível em: <<http://docplayer.com.br/6935908-Nanobiocompositos-de-filmes-automontados-de-quitosana-com-nanowhiskers-de-celulose.html>>. Acesso em: 22 Abril.2016.

MOHAN, D. ; PITMAN, C. U. ; STEELE, P. H. ; **Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review**. 2006. Energy Fuels. Vol. 20. Nº 3. pp 848–889.

MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**. Vol. 40. pp. 3941-3994. 2011.

MOTHÉ, C. G.; ARAUJO, C. R. Caracterização Térmica e Mecânica de Compósitos de Poliuretano com Fibras de Curauá. 2004. **Polímeros**. Vol. 14. Nº 4. pp. 274-278. 2004.

MUCELIN, Carlos Alberto; BELLINI, Marta. Lixo e Impactos Ambientais Perceptíveis no Ecossistema Urbano. **Rev. Sociedade & Natureza**. Vol. 20. Nº 01. 2008.

OLADOKUN, O.; AHMAD, A.; ABDULLAH, T. A. T.; NYAKUMA, B. B.; BELLO, A. A. H.; AL-SHATRI, A. H. Multicomponent devolatilization kinetics and thermal conversion of Imperata cylindrica. **Applied Thermal Engineering**. 2016.

OLIVEIRA, Ricardo V. B. **Blendas PET/PS: Efeito do compatibilizante SMA e da reciclagem nas propriedades microscópicas**. 2000. 78f. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2000. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/78406/177723.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 12 set. 2015.

PAULA, Gomes P. **Formulação e caracterização de compósitos com fibras vegetais e matriz termoplástica**. 2011. Dissertação (Mestrado em Eng. e Ciências dos Materiais) - Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes. Rio de Janeiro. 2011. Disponível em: <<http://uenf.br/posgraduacao/engenharia-de-materiais/wp-content/uploads/sites/2/2013/07/DISSERTA%C3%87%C3%83O-IMPRIMIR.pdf>>. Acesso em: 07 ago. 2015.

PAVIA, Donald L.; LAMPMAN, Gary M.; KRIZ, George S.; VYVYAN, James R. **Introdução à Espectrometria**. 4º Ed. São Paulo. 2015.

PEPPAS, N. A.; HASSAN, C. M. Structure and Applications of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels Produced by Conventional Crosslinking or by Freezing/Thawing Methods. **Advanced in Polymer Science**. Vol.153. p. 38. 2000.

PEREIRA, A. L. S. **Extração de Nanocelulose de Fibras Vegetais**. 2010. Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza/CE. 2010. Disponível em: <[http://www.eq.ufc.br/TFC/TFC\\_2010\\_Pereira.pdf](http://www.eq.ufc.br/TFC/TFC_2010_Pereira.pdf)>. Acesso em: 18 Jan.2015.

PEREIRA, F. V.; PAULA, E. L.; MESQUITA, J. P.; ALMEIDA, A.; MANO, L.; MANO, V. Bionanocompósitos preparados por incorporação de nanocristais de celulose em polímeros biodegradáveis por meio de evaporação de solvente, automontagem ou eletrofiação. 2014. **Química Nova**. Vol. 37, Nº. 7. pp. 1209-1219. 2014. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=000871433>>. Acesso em: 11 jan.2015.

PERESIN, Maria S. *et al.* Effect of moisture on electrospun nanofiber composites of poly(vinyl alcohol) and cellulose nanocrystals. 2010. **Biomacromolecules**. Vol. 11. Nº 9. pp 2471-2477. 2010.

PINHEIRO, I. F.; MORALES, A. R.; MEI, L. H. I. **Branqueamento e mercerização de fibras de munguba e o efeito na estrutura química, cristalinidade e morfologia**. 2013. Departamento de Engenharia de Materiais e Bioprocessos–UNICAMP. São Paulo. 2013.

RADOSAVLJEVIC, A.; BOZANIC, D.; BIBIC, N.; MITRIC, M.; KACAREVIC-POPOVIC, Z.; NEDELJKOVIC, J. Characterization of poly(vinyl alcohol)/gold nanocomposites obtained by *in situ* gamma-irradiation method. 2012. **Journal of Applied Polymer Science**. Vol 125. pp. 1244–1251. 2012.

RAMÍREZ, María G. L. **Desenvolvimento de biocompósitos de amido termoplástico reforçados por fibra de coco verde**. 2011. Curitiba-PR. Tese (Doutorado em Eng. Florestal) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Florestal. Universidade Federal do Paraná. 2011. Disponível em: <[http://www.floresta.ufpr.br/defesas/pdf\\_dr/2011/t306\\_0365-D.pdf](http://www.floresta.ufpr.br/defesas/pdf_dr/2011/t306_0365-D.pdf)>. Acesso em: 10 Maio.2016.

RAUPP, D. S.; MOREIRA, S. S.; BANZATTO, D. A.; SGARBIERI, V. C. Composição e propriedades fisiológico-nutritivas de uma farinha obtida rica em fibra insolúvel do resíduo fibroso de feccularia de mandioca. 1999. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Vol.19. Nº 2. Campinas. São Paulo. 1999.

RAZERA, Ilce A. T. **Fibras lignocelulósicas como agente de reforço de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica**. 2006. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos. Universidade São Paulo. 2006. Disponível em: <[file:///D:/Downloads/IlceAikoTanakaRazera%20\(3\).pdf](file:///D:/Downloads/IlceAikoTanakaRazera%20(3).pdf)>. Acesso em: 11 jun.2016.

ROBLES, E.; SALABERRIA, A. M.; HERRERA, R.; FERNANDES, S. C. M.; LABIDI, J. Self-bonded composite films based on cellulose nanofibers and chitin nanocrystals as antifungal materials. 2016. **Carbohydrate Polymers**. Vol. 144. Nº 41–49. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.02.024>>. Acesso em: 15 Jul.2016.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à Química Ambiental**. 2ª Ed. 256 p. Porto Alegre. Rio Grande do Sul. 2009.

RODRIGUES, J. P. M.; CALIARI, M.; ASQUIERI, E. R. Caracterização e análise sensorial de biscoitos de polvilho elaborados com diferentes níveis de farelo de mandioca. 2011. **Ciência Rural**. Vol. 41, Nº 12. pp. 2196-2202. Santa Maria. Rio Grande do Sul. 2011. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0103-84782011001200025](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-84782011001200025)>. Acesso em: 28 abr.2015.

RONG, M. Z.; ZHANG, M. Q.; LIU, Y.; YANG, G. C. The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites. 2001. **Composites Science and Technology**. Vol. 61, pp. 1437-1447. 2001.



ROSA, M. de F.; MEDEIROS, E. S.; IMAM, S. H.; NASCIMENTO, D. M.; MONTEIRO, A. K.; MALMONGE, J. A.; MATTOSO, L. H. C. **Nanocelulose de fibras de coco imaturo para aplicação em nanocompósitos**. 2009. Embrapa Agroindústria Tropical. 2009. Disponível em: <<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CNPAT2010/11383/1/AT09005.pdf>>. Acesso em: 12 jul. 2015.

ROSA, Simone M. L. **Isolamento de nanocristais de celulose de resíduos agrícolas e emprego em nanocompósitos de prolipileno**. 2012. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2012. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/56843/000861097.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 06 maio.2016.

ROTHON, R. N. **Particular fillers for polymers**. Rappra Review Reports. [S.l.]. Vol. 12. Nº 9. p. 39. 2002.

SAMIR, A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. **Biomacromolecules**. Vol 6. Nº 2. p. 612-626. 2005.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R. M. V.; GARCIA, E. E. C. **Embalagens plásticas flexíveis: Principais polímeros e avaliação de propriedades**. 267p. Campinas. São Paulo. 2002.

SEEFELDT, Andressa Thaís. **Obtenção de nanocompósitos de poli(ácido láctico) e nanocristais de celulose de casca de soja**. 2012. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre/RS. 2012. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/55903/000858376.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 5 Fev.2015.

SHARMA, H. S. S.; CARMICHAEL, E.; MUHAMAD, M.; MCCALL, D.; ANDREWS, F.; LYONS; MCROBERTS, W. C.; HORNSBY, P. R. Biorefining of perennial ryegrass for the production of nanofibrillated cellulose. 2012. **RSC Advances**. Vol. 2. pp. 6424–6437. 2012.

SILVA, D. J; ALMEIDA, M. L. O. Nanocristais de Celulose. 2009. **O Papel**. p. 36. 2009.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. 2009. **Química Nova**. Vol 32. Nº 3. São Paulo. 2009. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422009000300010](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000300010)>. Acesso em: 10 ago. 2015.

SILVÉRIO, H. A. **Extração e Caracterização de Nanocristais de Celulose a partir de Sabugo de Milho, e sua Aplicação como Agente de Reforço em Nanocompósitos Poliméricos Utilizando Poli (Álcool Vinílico) como Matriz**. 2013. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Uberlândia.

Minas Gerais. 2013. Disponível em: <[http://www.btdt.ufu.br/tde\\_busca/arquivo.php?codArquivo=4796](http://www.btdt.ufu.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=4796)>. Acesso em: 05 set. 2015.

LIMA, M. M. S.; BORSALI, R. Rodlike Cellulose Microcrystals: Structure, Properties, and Applications. 2004. **Macromolecular Rapid Communications**. Nº 25. pp. 771-787. 2004.

SOUZA, Sivoney F. **Obtenção de Nanofibras de Curauá e Aplicação como Reforço em Compósitos Baseados em PVA**. 2010. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Programa de Pós-graduação em Energia na Agricultura. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Botucatu. São Paulo. 86 f. 2010. Disponível em: <<http://www.pg.fca.unesp.br/Teses/PDFs/Arq0549.pdf>>. Acesso em: 20 ago.2014.

STOLAREK, Pawel; LEDAKOWICZ, Stanislaw. Pyrolysis kinetics of chitin by non-isothermal thermogravimetry. 2005. **Thermochimica Acta**. Vol. 433. Nº 1-2. p. 200–208. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.tca.2005.03.012>>. Acesso em: 22 jun.2016.

TEIXEIRA, E. M.; CORRÊA, A. C.; PALLADIN, P.; OLIVEIRA, C. R.; MATTOSO, L. H. C. **Nanofibras de Algodão Obtidas sob Diferentes Condições Ácidas**. 2009. São Paulo. Disponível em: <<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/86119/1/proci-09.00093.PDF>>. Acesso em: 10 jan.2015.

TEODORO, K. B. R.; TEIXEIRA, E. de M.; CORRÊA, A. C.; CAMPOS, A. de; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Whiskers de fibra de sisal obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida: efeito do tempo e da temperatura de extração. **Polímeros**. 2011. Vol. 21. Nº 4. p. 280–285. Disponível em: <<http://doi.org/10.1590/S0104-14282011005000048>>. Acesso em: 27 Jul.2016.

THOMAS, P. S.; GUERBOIS, J. P.; RUSSELL, G. F.; BRISCOE, B. J. FTIR study of the thermal degradation of poly(vinyl alcohol). 2001. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. Vol. 64. pp. 501–508. 2001.

TROST, B. M. On Inventing Reactions for Atom Economy. **Accounts of Chemical Research**. Vol. 35. pp. 695–705. Stanford University. Stanford. Califórnia. 2002.

ZHANG, Mei. SINGH, Raman P. Mechanical Reinforcement of Unsaturated Polyester by AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles. **Materials Letters**. Vol. 58. p.408-412. 2004.

ZIMMERMANN, T.; BORDEANU N.; STRUB, E. Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential. 2010. **Carbohydrate Polymers**. Vol. 79. Nº 4. p. 1086-1093. 2010.

ZULUAGA, R.; PUTAUX, J. L.; RESTREPO, A. Cellulose microfibrils from banana farming residues: Isolation and characterization. 2007. **Cellulose**. Vol. 14. p. 585–592. 2007. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/profile/Jean-Luc\\_Putaux/publication/225729662\\_Cellulose\\_microfibrils\\_from\\_banana\\_farming\\_re](https://www.researchgate.net/profile/Jean-Luc_Putaux/publication/225729662_Cellulose_microfibrils_from_banana_farming_re)>

sidues\_Isolation\_and\_characterization/links/00b4952bc06ed6fe35000000.pdf>.  
Acesso em: 12 Abril.2016.