**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS**

EMANOELE MARIA SANTOS CHIROMITO

**Preparação de placas rígidas de polpa celulósica e de nanofibras de celulose com
polímeros acrílicos**

**São Carlos
2016**

EMANOELE MARIA SANTOS CHIROMITO

**Preparação de placas rígidas de polpa celulósica e de nanofibras de celulose com
polímeros acrílicos**

Versão Corrigida

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Antonio José Felix de Carvalho

**São Carlos
2016**

**AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL
DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU
ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A
FONTE.**

S532p Santos Chiromito, Emanoele Maria
Preparação de placas rígidas de polpa celulósica e
de nanofibras de celulose com polímeros acrílicos /
Emanoele Maria Santos Chiromito; orientador Antonio
Jose Felix de Carvalho. São Carlos, 2016.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação
em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de
Concentração em Desenvolvimento Caracterização e
Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São
Carlos da Universidade de São Paulo, 2016.

1. Celulose. 2. Nanofibras. 3. PMMA. 4. Resina
Acrílica. 5. compósitos. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: **EMANOELE MARIA SANTOS CHIROMITO**

Título da dissertação: "Preparação de placas rígidas de polpa celulósica e de nanofibras de celulose com polímeros acrílicos"

Data da defesa: 28.07.2016

Comissão Julgadora:

Prof. Associado **Antonio José Felix de Carvalho (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Prof. Associado **Jonas de Carvalho**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Prof. Dr. **Juliano Marini**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Resultado:

Aprovado

Aprovado.

Aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:
Prof. Associado **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Luís Fernando Costa Alberto**

AGRADECIMENTOS

À minha família, em especial minha avó Tereza, pelo amor, pela compreensão e apoio na carreira que escolhi seguir.

Ao Prof. Dr. Antonio José Felix de Carvalho, pela orientação.

À Dra. Eliane Trovatti, por tudo que me ensinou desde o início, pelo apoio e paciência.

Ao Dr. Rafael Grande, pela ajuda no trabalho, paciência e parceria.

Aos meus amigos do grupo de polímeros: Ricardo Kramer, Dra. Leticia Abdias e Dra. Rosa Simencio Otero.

Aos meus amigos do Departamento de Engenharia de Materiais EESC-USP.

Aos técnicos do laboratório SMM-EESC-USP, Ricardo Gomes, Wagner Rafael Correr e Debora Terezia Balogh (IFSC), pela ajuda nos ensaios realizados;

Ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da USP- São Carlos pela oportunidade da realização do curso de Mestrado colocando à disposição a área experimental e o laboratório.

À CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado e pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

Enfim, a todos que colaboraram de uma forma ou outra na realização desde trabalho e na participação de mais uma etapa da minha vida, os meus sinceros agradecimentos.

Muito obrigada a todos!

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”

José de Alencar

RESUMO

CHIROMITO, E. M. S. **Preparação de placas rígidas de polpa celulósica e de nanofibras de celulose com polímeros acrílicos** 99p. Dissertação (Mestrado) –Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

No presente trabalho, foram preparados painéis rígidos compostos de polpa celulósica e nanofibras de celulose (NFC), utilizando como materiais aglomerantes o poli (metacrilato de metila) (PMMA) e uma resina acrílica comercial, empregados em suspensões aquosas do material celulósico e emulsões dos polímeros aglomerantes. Foi desenvolvido um novo método para a preparação dos materiais compósitos baseados em um processo de co-precipitação, onde o reforço de fibras de celulose e o polímero em emulsão são coagulados e isolados da fase aquosa. Foram investigadas misturas de resina/fibra contendo 25%, 50% e 75% de fibras em massa. O grande desafio encontrado foi a obtenção de dispersões homogêneas das fibras nas matrizes acrílicas, uma vez que a natureza hidrofílica da celulose em relação a natureza hidrofóbica das matrizes geralmente leva a separação entre os componentes e a formação de materiais heterogêneos. O processo estudado neste trabalho, conduziu à formação de placas espessas e homogêneas que foram moldadas por prensagem à quente. Os materiais foram caracterizados por meio de ensaios de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), ensaio dinâmico mecânico (DMA), ensaio de tração, absorção de água e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As micrografias obtidas por MEV mostraram uma boa dispersão e adesão interfacial das NFC com os materiais acrílicos. Os ensaios de DMA e ensaios de tração evidenciaram o efeito de reforço superior NFC em relação a polpa celulósica. O comportamento dos compósitos obtidos com as NFC foi muito superior do que comportamento dos painéis obtidos com a polpa de celulose. O método desenvolvido para a produção de placas de polímeros acrílicos com altos teores de fibras de celulose se mostrou eficaz, sendo demonstrado o potencial das NFC como material de reforço.

Palavras-chave: celulose, nanofibras de celulose, PMMA, resina acrílica, painéis.

ABSTRACT

CHIROMITO, E. M. S. **Preparation and characterization of rigid panels of wood cellulose pulp and nanocellulose with acrylic polymers** 99p. Dissertação (Mestrado) –Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

In this work, there were prepared rigid panels of poly (methyl methacrylate) (PMMA) and a commercial acrylic resin reinforced with wood pulp and cellulose nanofibers (NFC). Wood pulp and cellulose nanofibers were used from its aqueous suspensions and the thermoplastic polymers used as emulsions. A new method for the preparation of composite materials based on a co-precipitation in which the reinforcement fibers of cellulose and polymer emulsion were coagulated and isolated from the aqueous phase has been developed. Thus, mixtures of resin / fiber containing 25%, 50% and 75% by weight fibers have been investigated. The challenge found to obtain homogenous dispersion of fibers in an acrylic resin matrix, since the hydrophilic nature of the cellulose compared to hydrophobic nature of matrices usually leads to separation of the components and the formation of heterogeneous materials. The process studied in this work led to the formation of thick and homogeneous composites in which were molded by hot pressing. The materials was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) thermogravimetric analysis (TGA), dynamical mechanical analysis (DMA), tensile testing, water absorption and scanning electron microscopy (SEM). The SEM micrographs showed good dispersion and interfacial adhesion of NFC with acrylic materials. DMA tests and tensile tests showed higher reinforcing effect NFC in relation to pulp. The method developed for the production of acrylic polymers panels with high cellulose fibers content is effective, being demonstrated the potential of NFC as reinforcing material. The behavior of the panels obtained with NFC was very behavior of the composites obtained from the wood pulp cellulose.

Keywords: cellulose, cellulose nanofibers, PMMA, acrylic resin, panels.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química da celulose e sua unidade repetitiva, celobiose	27
Figura 2. Modelo de uma célula vegetal evidenciando as paredes primária e secundária (S1, S2), terciária e a Lamela Média.....	29
Figura 3- Composição típica dos principais componentes lignocelulósicos da madeira de Eucalipto.....	30
Figura 4- Diagrama do processo de fabrico da polpa química.....	31
Figura 5. Esquema de a localização das fibras de celulose e nanofibras na madeira.....	33
Figura 6. Estrutura química do PMMA.....	35
Figura 7. Curva de distribuição de massa molar obtida via GPC para o PMMA.....	47
Figura 8. Organograma de preparação dos painéis pelo método de co-precipitação.	49
Figura 9. Painéis obtidos por co-precipitação e prensagem à quente (a) RP25/75, (b) RP50/50, (c) RP75/25 e (d) RNFC25/75, (e) RNFC50/50, (f) RNFC75/25	54
Figura 10. Painéis obtidos por co-precipitação e prensagem à quente (a) PMMAP25/75, (b) PMMAP50/50, (c) PMMAP75/25 e (d) PMMANFC25/75, (e) PMMANFC50/50, (f) PMMANFC75/25	55
Figura 11. Espectro de FTIR para materiais puros e painéis de resina/polpa.....	57
Figura 12. Espectro de FTIR para materiais puros e painéis de resina acrílica/NFC.....	58
Figura 13. Espectro de FTIR para materiais puros e painéis de PMMA/polpa.....	59
Figura 14. Espectro de FTIR para materiais puros e painéis de PMMA/NFC.....	60
Figura 15. (a) Curvas termogravimétricas dos materiais puros e painéis de resina acrílica/polpa, (b) curvas da primeira derivada para as amostras puras e painéis Resina/Polpa.....	62
Figura 16. (a) Curvas termogravimétricas dos materiais puros e painéis de resina/NFC, (b) curvas da primeira derivada para as amostras puras e painéis resina/NFC.	63
Figura 17. (a) Curvas termogravimétricas dos materiais puros e painéis de PMMA/polpa, (b) Curvas da primeira derivada para as amostras puras e painéis PMMA/polpa.	64
Figura 18. (a) Curvas termogravimétricas dos materiais puros e painéis de PMMA/NFC, (b)	

Curvas da primeira derivada para as amostras puras e painéis PMMA/NFC.....	65
Figura 19. Curvas de absorção de água dos painéis de resina Acrílica e polpa.....	66
Figura 20. Curvas de absorção de água dos painéis de Resina Acrílica e NFC.....	67
Figura 21. Curvas de absorção de água dos painéis de PMMA e Polpa.....	68
Figura 22. Curvas de absorção de água dos painéis de PMMA e NFC.	69
Figura 23. Gráfico do módulo em função da temperatura obtido por DMA para materiais puros e painéis resina/polpa.	70
Figura 24. Gráfico do módulo em função da temperatura obtido por DMA para materiais puros e painéis Resina/NFC.....	71
Figura 25. Gráfico do módulo em função da temperatura obtido por DMA para materiais puros e painéis PMMA/NFC.	72
Figura 26. Curvas de tangente de δ para materiais puros (resina, PMMA, polpa e NFC) e painéis (a) resina/polpa, (b) resina/NFC e (c) PMMA/NFC.	73
Figura 27. Curvas tensão x deformação dos materiais de partida e painéis resina/polpa.	74
Figura 28. Curvas tensão x deformação dos materiais de partida e painéis resina/NFC.	76
Figura 29. Curvas tensão x deformação dos materiais de partida e painéis PMMA/Polpa.	77
Figura 30. Curvas tensão x deformação dos materiais de partida e painéis PMMA/NFC.	79
Figura 31. Micrografias obtidas via MEV para (a) Polpa, (b) NFC, (c) PMMA e (d) Resina acrílica.	80
Figura 32. Micrografias das superfícies de fratura frágil observadas por MEV para os painéis resina/polpa.....	82
Figura 33. Micrografias das superfícies de fratura frágil observadas por MEV para os painéis Resina/NFC.....	84
Figura 34. Micrografias das superfícies de fratura frágil observadas por MEV para os painéis PMMA/Polpa.....	86
Figura 35. Micrografias das superfícies de fratura frágil observadas por MEV para os painéis PMMA/NFC.....	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físicas características do PMMA.....	35
Tabela 2. Propriedades mecânicas características do PMMA	36
Tabela 3. Composições dos painéis de Resina/Polpa, calculados a partir das áreas dos picos da conforme curvas TGA.	62
Tabela 4. Composições dos painéis de Resina/NFC, calculados a partir das áreas dos picos da conforme curvas TGA.	63
Tabela 5. Composições dos painéis de PMMA/polpa, calculados a partir das áreas dos picos da conforme curvas TGA.	64
Tabela 6. Composições dos painéis de PMMA/NFC, calculados a partir das áreas dos picos da conforme curvas TGA.	65
Tabela 7. Dados das propriedades mecânicas obtidas por ensaio mecânico para os painéis Resina/Polpa.	75
Tabela 8. Dados das propriedades mecânicas obtidas por ensaio mecânico para os painéis Resina/NFC.	76
Tabela 9. Dados das propriedades mecânicas obtidas por ensaio mecânico para os painéis PMMA/Polpa.....	77
Tabela 10. Dados das propriedades mecânicas obtidas por ensaio mecânico para os painéis PMMA/NFC.....	79

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
1.1 Objetivos	25
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1 Materiais.....	27
2.1.1 Celulose.....	27
2.1.2 Microfibrilas de celulose	33
2.1.3 Poli (metacrilato de metila) - PMMA	35
2.1.4 Resinas Acrílicas	37
2.2 Compósitos e nanocompósitos à base de fibras naturais.....	38
2.3 Métodos de dispersão de fibras	40
3. MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1 Materiais.....	45
3.2 Métodos.....	46
3.2.1 Síntese e caracterização do PMMA	46
3.2.2 Preparação dos painéis pelo método de co-precipitação	47
3.2.3 Caracterização dos painéis	50
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
4.1 Painéis obtidos pelo método de co-precipitação	53
4.2 Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). ..	56
4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)	60
4.4 Absorção de água	66
4.5 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMA)	70
4.6 Ensaio mecânico de tração	74
4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	80
5. CONCLUSÕES.....	89
6. REFERÊNCIAS	93
7. ANEXO 1	97

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais baseados em matérias primas sustentáveis e de origem renovável é uma área de pesquisa ativa que tem recebido muita atenção nos últimos anos. Este processo deve-se tanto à necessidade de reduzir o uso de materiais derivados de fontes não renováveis como também à possibilidade de inovação tecnológica devido ao uso de novos materiais. Pode-se citar como exemplos de materiais com potencial de aplicação em desenvolvimento tecnológico, as nanofibras de celulose (NFC), que se trata de um material ainda novo em nível comercial, e também a polpa de celulose, de uso já conhecido há séculos na produção de papel, porém de difícil utilização em composições com matrizes poliméricas termoplásticas apolares.

Uma das áreas de potencial aplicação das celulosas é no desenvolvimento de materiais compósitos reforçados com fibras naturais. Nesta área, estas fibras são consideradas um bom reforço devido ao seu baixo custo, baixa densidade, biodegradabilidade, origem renovável, abundância além de suas propriedades físico-químicas.

Muitos compósitos baseados em fibras naturais e, mais especificamente com celulose, têm sido desenvolvidos nas últimas décadas. Porém, essas fibras, tais como a polpa de celulose e as nanofibras tem caráter hidrofílico, incompatível com a maioria dos polímeros predominantemente hidrofóbicos. Essa incompatibilidade resulta em uma baixa adesão interfacial entre a matriz polimérica e as fibras, sendo este o principal problema apresentado pelos compósitos reforçados por celulose. Contudo, a maior dificuldade que se dá no uso de polpa celulósica e das NFC é a sua elevada tendência à formação de aglomerados, dificultando uma boa dispersão e adesão, o que inviabiliza a sua aplicação como material de reforço. Este problema torna-se ainda maior quando a celulose é utilizada em sua forma seca, estado no qual as fibras encontram-se já agregadas, tornando-se praticamente quase impossível dispersá-las.

A maioria destas deficiências têm sido estudadas, utilizando-se de medidas corretivas sob a forma de tratamentos químicos, muitas vezes na presença de solventes orgânicos, utilizando diferentes técnicas de modificação das fibras celulósicas (AZWA et al, 2013) e também diferentes métodos de preparação dos compósitos (SAMIR et al., 2005), os quais têm forte influência nas propriedades finais e na interação da fibra com a matriz. De modo geral, estes métodos são trabalhosos, envolvem a utilização de solventes orgânicos e reações químicas complexas e/ou processos dispendiosos que na maioria das vezes alteram as propriedades da celulose, comprometendo suas aplicações.

A proposta deste presente trabalho é a obtenção de placas (painéis) de elevado teor de fibras naturais, nomeadamente, polpa de celulose e NFC, sem que o processo de produção altere a morfologia das fibras, as quais devem permanecer contínuas após o processamento, além da necessidade de preservar as propriedades da celulose. A terminologia “painéis” foi adotada neste trabalho, pelo fato do material final conter elevados teores de fibras em relação aos polímeros acrílicos, diferenciando-se dos materiais compósitos encontrados na literatura, os quais possuem consideravelmente menores teores de fibras como agente de reforço.

O preparo destes painéis envolve a utilização de polímeros acrílicos como agente de adesão das fibras, a fim de gerar painéis de elevado teor de celulose. A inserção das fibras de natureza hidrofílica em uma matriz polimérica apolar, leva a baixa adesão interfacial e em geral a uma dispersão das fibras muito pobre. Para contornar o problema da dispersão visando a obtenção de um material com boa distribuição das fibras no polímero acrílico, foi desenvolvido um novo método de preparo que foi denominado de método por co-precipitação, no qual uma emulsão polimérica é incorporada a uma suspensão aquosa de fibras onde é promovida então, a coagulação do sistema. Esse processo leva à formação do material compósito em meio aquoso, promovendo uma boa dispersão das fibras em sua forma íntegra. Após remoção do excesso de água do material precipitado através do processo de filtração, este torna-se passível de ser

processado por processos normalmente utilizados para polímeros convencionais. Posteriormente as amostras preparadas foram secas em estufa e prensadas à quente para dar origem ao material final.

1.1 Objetivos

Este trabalho teve como objetivo desenvolver painéis de alto teor de fibras de celulose (polpa química) e nanofibras de celulose (NFC) com polímeros acrílicos atuando como agente de aglomeração das fibras, com a finalidade de obtenção de um sistema que apresentasse uma boa dispersão entre fibra e agente de aglomeração, levando à formação de materiais com propriedades diferenciadas.

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- i) Preparo dos materiais compostos por conteúdos variáveis de fibra e polímeros acrílicos;
- ii) Obtenção dos painéis de alto teor de celulose;
- iii) Caracterização dos materiais desenvolvidos para avaliação das suas propriedades.

As técnicas utilizadas para as caracterizações estruturais e físico-químicas dos materiais produzidos foram Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA), Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Ensaio Mecânicos de Tração, Análise Dinâmica-Mecânica (DMA) e Absorção de água.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais

2.1.1 Celulose

A celulose é um polissacarídeo de fonte vegetal, componente mais importante do esqueleto das plantas, que se apresenta como um polímero composto de cadeias lineares de unidades de β -D – glicopirranose ($C_6H_{10}O_5$)_n unidas covalentemente altamente funcionalizado, é um homopolímero de cadeia rígida semelhantes às contas de um colar, sendo formada pela repetição do grupo celobiose, como pode ser observado na Figura 1.

Figura 1. Estrutura química da celulose e sua unidade repetitiva, celobiose.

As cadeias de celulose podem ser muito longas, o grau de polimerização da celulose é de cerca de 1000-30000 (dependendo da sua origem) o que corresponde a comprimentos de cadeia de 500-15000nm, porém a celulose obtida por métodos de isolamento possui grau de polimerização entre 800-3000 (KRÄSSIG.H.A, 1993). Os anéis de glicose adotam conformação

mais estável na forma de cadeia com os grupos hidroxila, e a formação de ligações de hidrogênio entre átomos adjacentes de oxigênio e hidrogênio formam o arranjo linear da macromolécula (KUMAR; KUMARI, 2014). Muito estável quimicamente e insolúvel na maioria dos solventes convencionais, a celulose é caracterizada pela sua hidrofilicidade, quiralidade e biodegradabilidade (KLEMM et al., 2005).

A molécula de celulose possui regiões com configuração ordenada que são rígidas e inflexíveis onde se encontra as regiões cristalinas, e outras áreas flexíveis de celulose amorfa; tais diferenças influenciam nas variações no comportamento físico da celulose como a absorção de água e inchamento de uma molécula de celulose que é limitada as regiões amorfas da molécula, já que a forte rede de ligações de hidrogênio formada nas regiões cristalinas da celulose impede que ocorra o inchamento nessas áreas.

Como a estrutura hierárquica da celulose, é formada por uma rede de ligações de hidrogênio entre grupos hidroxila, estas ligações de hidrogênio intermoleculares são presentes em quantidades suficientemente elevadas para que a celulose não apresente temperatura de transição vítrea ou de fusão mensurável, se decompondo quando aquecida para gerar produtos gasosos e carvão. Esse material possui elevada resistência à tração, sendo que para o caso das fibras de celulose o módulo de elasticidade é da ordem de 150GPa, dependendo de sua origem (GOPALAN NAIR; DUFRESNE, 2003). Em função da sua elevada resistência mecânica a celulose é o elemento estrutural dos vegetais, em geral podendo compor sistemas flexíveis como as gramíneas ou de elevada resistência e tenacidade como na madeira.

A madeira é constituída de 95% de elementos longitudinais (traqueoides ou fibras libríformes), e a maioria deles são fibras. A fibra vegetal apresenta uma estrutura conforme apresentado na Figura 2. As paredes celulares têm uma estrutura de camada múltipla com uma lamela média (LM), parede primária (P) e paredes secundárias (S1, S2) e parede terciária, que se distinguem pelo grau de ordem e orientação de microfibrilas de celulose (HENRIKSSON et

al., 2008). As microfibrilas cristalinas estão incorporadas em uma matriz amorfa feita a partir de celulose, hemicelulose e lignina.

As moléculas de celulose estão organizadas nas paredes das células na forma de microfibrilas, as quais possuem orientações características (ângulos em hélice), que se diferem em função da camada de parede celular em que estão, e de acordo com o tipo de planta.

A orientação das microfibrilas de celulose, por exemplo, em fibras de algodão (ângulo de aprox. 18°) confere à fibra um menor módulo de elasticidade e um maior alongamento na ruptura em comparação com outras fibras, que têm maior orientação de microfibrilas (ângulo de aprox. $48-58^\circ$). A adaptação das propriedades mecânicas da madeira para as condições ambientais através dos correspondentes ângulos de hélice é fascinante, e tem sido estudado na produção de materiais compósitos (HORI et al., 2002).

Figura 2. Modelo de uma célula vegetal evidenciando as paredes primária e secundária (S1, S2), terciária e a Lamela Média.

2.1.1.1 Preparo da polpa química pelo processo Kraft

Os principais componentes presentes na madeira podem ser observados na Figura 3, e tais valores variam de acordo com a fonte de que extraídos, como demonstrado na análise abaixo a composição da madeira de Eucalipto, a mais utilizada em escala industrial no Brasil, líder mundial na produção de fibras curtas.

Figura 3- Composição típica dos principais componentes lignocelulósicos da madeira de Eucalipto. **Fonte:** SHEN et al.,2011.

A polpa química é a fonte mais importante de celulose para a fabricação de papel (SHEN et al., 2011), setor no qual encontra sua maior aplicação. A polpa de madeira é também a principal matéria-prima industrial para a produção de fibras de celulose regeneradas e filmes e também utilizado na síntese de diferentes derivados de celulose tais como ésteres e éteres. Estes derivados são componentes ativos usados em aplicações que incluem revestimentos, produtos farmacêuticos e cosméticos, entre outros e também usado em inúmeros híbridos contendo óxidos de metal e metal (KLEMM et al., 2009).

A polpação é o processo pelo qual a madeira é reduzida a uma massa fibrosa, isto significa, a ruptura de ligações presentes na estrutura da madeira possibilitando a

individualização das fibras. A fibra curta é originada de folhosas (ex.: eucalipto) e a longa de coníferas (ex.: pinus), e cada fibra tem propriedades que as tornam mais adequadas à fabricação de determinados tipos de papéis. A celulose purificada obtida pelo processo de polpação, onde a maior parte da lignina extraída é destinada à fabricação de papel, é denominada de polpa química e costuma ser classificada de acordo com o tipo de fibra de origem da planta, sendo fibra curta ou fibra longa.

O processo de polpação da celulose é baseado na transformação da madeira em material fibroso (pasta química, polpa química ou celulose industrial), e inclui as seguintes etapas: Descascamento; Picagem; Classificação; Cozimento; Depuração, Branqueamento e Recuperação do licor, como apresentado na Figura 4.

Figura 4- Diagrama do processo de fabrico da polpa química.

O processo de polpação conhecido como Kraft é uma combinação do uso de sulfeto de sódio e hidróxido de sódio em elevadas temperaturas. Através desse ataque alcalino a lignina da madeira é degradada em fragmentos solúveis em água, e o restante é celulose e hemicelulose. Esse processo químico de polpação mais empregado na produção de polpa celulósica, devido

às vantagens de resultar em uma polpa química de boa qualidade, custo, versatilidade quanto à matéria-prima e a recuperação dos reagentes e da água utilizados durante processo; como desvantagem esse processo não tem altos rendimentos se comparado com os outros existentes.

O processo de branqueamento visa branquear a polpa celulósica por meio da remoção e/ou modificação de substâncias químicas capazes de proporcionar cor à polpa. O objetivo principal do branqueamento é melhorar as propriedades ópticas da polpa celulósica (alvura), considerando-se minimizar a danificação/quebra da fibra, reduzir formação de grupos carbonila devido à oxidação de carboidratos, reduzir perda de rendimento, baixo custo e mínimo impacto ao meio ambiente (AZEVEDO, 2011).

Além do uso para fabricação de papel, as fibras de celulose estão sendo estudadas como potencial de reforço devido a características tais como, baixo peso específico, biodegradabilidade, baixo custo, renovável e de baixa natureza abrasiva, boas propriedades mecânicas e elevada razão de aspecto, propriedades específicas interessantes advindas de um material considerado resíduo de biomassa (BLEDZKI; GASSAN, 1999; FARUK et al., 2012). Fibras de celulose também apresenta algumas limitações, tais como absorção de umidade, variações de qualidade, baixa estabilidade térmica, e pouca compatibilidade com os polímeros hidrofóbicos (YANG et al., 2013). Com o desenvolvimento de pesquisas ao longo dos últimos anos, novos materiais advindos da celulose surgirão, um deles tem chamado a atenção das indústrias, as microfibrilas de celulose.

2.1.2 Microfibrilas de celulose

As microfibrilas de celulose (MFC) constituem a parede celular da fibra vegetal e podem ser obtidas por meio de diferentes processos: mecânico (CARVALHO, 2014; EICHHORN et al., 2010; FUKUZUMI; SAITO; ISOGAI, 2013; NOGI et al., 2009), hidrólise ácida, químico (OKITA; SAITO; ISOGAI, 2010) ou processo enzimático (MERIELLE HENRIKSSON, 2013); os quais têm mostrado um forte potencial para o desenvolvimento de novos materiais a partir de fontes renováveis de propriedades singulares.

Na parede celular da fibra vegetal, as microfibrilas são constituídas de regiões cristalinas que são altamente ordenadas, e regiões amorfas, desordenadas, estas regiões amorfas são consideradas por alguns autores uma região onde a cristalização foi defeituosa (FAVIER et al., 1995). O grau de cristalinidade da celulose depende da proporção entre as regiões cristalina e amorfa.

As MFC são, portanto, um material com potencial para a obtenção de compósitos de alta resistência mecânica, com a possibilidade de apresentar biodegradabilidade caso a matriz seja biodegradável e de gerar materiais transparentes ou translúcidos, uma vez que apresentam dimensões nanométricas, esse material constitui a parede celular da fibra vegetal como pode ser observado na Figura 5.

Figura 5. Esquema de a localização das fibras de celulose e nanofibras na madeira

As fibras MFC tem de 20-30nm de largura e são compostas por feixes homogêneos e alinhados de fibrilas elementares de diâmetro 3-5nm.(CARVALHO, 2014) Contudo, é importante destacar que muitos pesquisadores utilizam o termo “microfibrilas” para designar o mesmo material, isto é, as nanofibras de celulose (NFC), que também possuem uma de suas dimensões na ordem de nanômetros.

Muitos estudos têm sido feitos para isolar e caracterizar as microfibras de celulose a partir de diferentes fontes. O grande potencial para implantação industrial dessas nanofibras se deu graças à ampla disponibilidade da matéria-prima celulósica no Brasil, o que possibilita o aumento na capacidade de produção já que o país possui mão de obra qualificada nesse segmento, e a melhoria contínua do processo, que têm contribuído para um custo menor do produto e investimento para futuras aplicações.

A produção de fibras de celulose em nano escala e sua aplicação em materiais compósitos vêm ganhando cada vez mais atenção acadêmica, sendo um campo de pesquisa relativamente novo. Sua alta resistência e rigidez combinada com baixo peso, biodegradabilidade e por ser derivado de fonte renovável tornam a nanocelulose um material com um conjunto de características únicas

As propriedades mecânicas encontradas para nanofibras é o principal atrativo deste material com módulo de Young cerca de 140GPa (SAKURADA; NUKUSHINA; ITO, 1962); e a sua resistência à tração é de 1,7GPa (ORTS et al., 2005), motivam o estudo deste material de nano escala como material de reforço em materiais compósitos (CAI et al., 2016; JONOBI et al., 2010; NOGI et al., 2006). Apesar destas excelentes propriedades mecânicas, o desempenho mecânico de materiais compósitos reforçados com nanofibras de celulose é comparável ao dos compósitos cuja resistência à tração é da ordem de 40-80MPa e módulo de 2-6GPa (GINDL; KECKES, 2005). Portanto, é aparente que o desempenho mecânico de nanofibras de celulose como reforço em compósitos é afetado consideravelmente pelo seu

método de preparação e de processamento.

2.1.3 Poli (metacrilato de metila) – PMMA

O poli (metacrilato de metila), figura 6, é um polímero termoplástico linear de cadeias longas, as quais deslizam umas sobre as outras facilmente. Sua fórmula química é $(C_5H_8O_2)_n$, e este produzido através de polimerização radicalar a partir do radical metil-metacrilato livre.

Figura 6. Estrutura química do PMMA.

O PMMA apresenta baixa capacidade de absorção de água (Tabela 1), devido a isso os produtos produzidos a partir dele possuem boa estabilidade dimensional.(ACKERMANN; JUDA; HIRSCH, 2014)

Tabela 1. Propriedades físicas características do PMMA

Propriedades Físicas	Valores
Densidade	1,15 - 1,19g/cm ³
Absorção de água	0,3 – 2%
Absorção de umidade em equilíbrio	0,3 – 0,33%

Fonte: (GEORGE; SREEKALA; THOMAS, 2001)

Este polímero acrílico possui alta resistência mecânica, alto módulo de elasticidade e baixo alongamento na ruptura (Tabela 2) e é altamente resistente a abrasão. As suas propriedades de resistência durante a moldagem por injeção diferem significativamente na direção longitudinal e transversal como resultado do efeito de orientação (ZENG et al., 2004a). Como no caso de outros termoplásticos, as propriedades mecânicas do PMMA variam com as mudanças de temperatura, por isso não é apropriado para a operação sob múltiplas cargas dinâmicas. Tal como no caso de outros termoplásticos as propriedades mecânicas do PMMA podem variar a temperatura.(MOSNÁČKOVÁ et al., 2015)

Tabela 2. Propriedades mecânicas características do PMMA

Propriedades Mecânicas	Valores
Limite de resistência à tração	47 – 79MPa
Alongamento na ruptura	1 – 10%
Módulo de Elasticidade, Tração	2,2 – 3,8GPa
Módulo de Elasticidade, Flexão	3 – 3,5GPa
Dureza Rockwell	63-97

Fonte: (ACKERMANN; JUDA; HIRSCH, 2014; GILBERT; NEY; LAUTENSCHLAGER, 1995; LI et al., 2003; ZENG et al., 2004b)

O PMMA é um dos polímeros mais resistentes à exposição ao sol, fato este que justifica o uso deste polímero na composição de resinas acrílicas (que têm como PMMA seu componente principal) sendo utilizado para impermeabilização de paredes. As suas características de resistência exibem pequenas variações sob o efeito da radiação UV, bem como na presença de ozônio. Estas propriedades tornam o PMMA adequado para os produtos destinados a operação ao ar livre, com durabilidade por longos períodos de tempo.

Materiais acrílicos não são afetados por soluções aquosas, como detergentes, produtos de limpeza, ácidos inorgânicos, álcalis, e hidrocarbonetos alifáticos, e no entanto, não são recomendados para utilização com hidrocarbonetos clorados ou aromáticos, ésteres ou cetonas. O PMMA é usualmente solubilizado em clorofórmio, di- e tri-cloroetano, o qual é utilizado para a produção de adesivos (LI et al., 2003). A resistência química do PMMA pode variar de acordo com a tensão aplicada, a temperatura. É fisiologicamente inofensivo não sendo atacado por fungos e enzimas.(RAO et al., 2014).

Além disso, esse polímero é um material versátil, de uso geral e de baixo custo relativo, sendo produzido industrialmente em diversas formas como: placas moldadas e folhas extrudadas, hastes e tubos. Os acrílicos apresentam grande aplicação também em materiais de consumo em geral e em diversas áreas, tais como:

- Óptica: óculos de sol, vidros de relógio, lentes, lupas;
- Veículos: luzes traseiras, indicadores, tampas tacômetro, triângulos de aviso;
- Engenharia elétrica: tampas para lâmpadas, peças, mostradores, botões de controle;
- Equipamento para escritório: instrumentos de escrita e desenho, canetas; caixas;
- Medicina: Embalagem para comprimidos, pílulas, cápsulas, supositórios, recipientes de colhimento em laboratórios, equipamentos esterilizáveis; também usado como preenchimento em procedimentos estéticos;
- Outros: itens de decoração, vidros, chuveiro, sinais luminosos, brinquedos.

2.1.4 Resinas Acrílicas

As resinas acrílicas utilizadas comumente para o uso na construção civil são derivadas do ácido acrílico e do ácido metacrílico. Possuem uma série de variedades quanto a suas propriedades físicas, podendo apresentar aspectos de elastômeros macios até plásticos muito duros. Essas resinas possuem boa resistência à luz, e não degradam devido à exposição ao meio

externo, possuem boa resistência térmica, e são termoplásticos resistentes a ácidos, álcalis, água e álcool (PAYNE, 1954; BILLMEYER, 1984).

As resinas acrílicas encontradas industrialmente, são geralmente sintetizadas a partir de combinações entre diferentes monômeros resultando em copolímeros acrílicos que possuem peso molecular variado, sempre muito elevados, em muitos casos são considerados copolímeros nobres de excelente resistência química, devido à grande quantidade de ligações carbono-carbono.

Os tipos e proporções dos monômeros utilizados como matérias-primas é que vão determinar a estrutura do produto final, suas aplicações, e as variações características de cada tipo de resina acrílica, tais como elasticidade do filme, dureza, aderência, resistência ao UV, resistência química, formação da película ou filme (principalmente emulsões), brilho, fixação de pigmentos e cargas, resistência à abrasão e aderência ao substrato.

Atualmente muitas aplicações que utilizam os sistemas à base de solvente orgânico estão em processo de substituição pelo sistema de dispersão em emulsão, com o objetivo de reduzir as emissões de VOC (Compostos Orgânicos Voláteis), tornando as aplicações mais “ambientalmente amigáveis”, tanto na construção civil quanto industrial.

2.2 Compósitos e nanocompósitos à base de fibras naturais

Segundo Rosato (1982), um compósito pode ser definido, como um material resultante da combinação de dois ou mais materiais, em que juntos tenham propriedades específicas distintas dos seus iniciais; além disso um compósito possui uma fase dispersa considerada como reforço (geralmente são utilizadas concentrações de até 40% em massa) (IMAI et al., 2002; OKADA e USUKI, 2006), e uma fase contínua (matriz), tal que esses componentes não se fundam totalmente. Uma das características fundamentais de um material compósito, é a geração de uma interface fisicamente identificada entre os seus componentes; o comportamento

apresentado na interface vai influenciar diretamente nas propriedades desse material compósito.

Com o surgimento da nanotecnologia, um outro tipo de material tem sido investigado nas últimas décadas, os nanocompósitos, que se diferenciam dos compósitos convencionais por serem compostos de matérias primas que possuem uma de suas dimensões em escala nanométrica, e são utilizados em uma menor concentração do material de reforço (geralmente menor que 5% da massa total)(ZENG et al., 2002), esses novos materiais têm surpreendido pela ampla variedade de propriedades físicas e químicas, expandindo os estudos em termos de preparação, estrutura, interfaces e permitindo novas aplicações.

No contexto de materiais compósitos reforçados com fibras naturais, estes são consideradas um bom reforço por causa de suas propriedades mecânicas, do seu baixo custo, baixa densidade, origem, biodegradabilidade e por ser um recurso renovável (BISMARCK, 2005). Tanto a pesquisa acadêmica quanto as indústrias exploram novas formas de desenvolver produtos utilizando fibras naturais.

Os substratos de celulose são utilizados em diversas aplicações, tais como reforço em materiais compósitos (GINDL; KECKES, 2005; NORIO et al., 2009; TROVATTI et al., 2010; ZHANG et al., 2012), aditivo de resistência na fabricação de papel (ISOGAI, 2015; OKITA; SAITO; ISOGAI, 2010), a produção de hidrogéis (BETTAIEB et al., 2015; NORIO et al., 2009), filmes antimicrobianos (ANDRESEN e STENIUS 2007), e de alta tecnologia. Ao longo das últimas décadas, tem chamado cada vez mais atenção a síntese de nanofibras de celulose e suas aplicações em vários campos, devido à sua alta resistência e rigidez (EICHHORN et al., 2010), combinado ao baixo peso e biodegradabilidade (SIRÓ; PLACKETT, 2010).

As fibras vegetais, como no caso da celulose e das NFC, têm caráter hidrofílico, incompatível com a maioria dos polímeros predominantemente hidrofóbicos. Essa incompatibilidade resulta em uma baixa adesão entre a matriz polimérica e as fibras, sendo este o principal problema apresentado pelos compósitos reforçados por estas fibras, como por

exemplo, utilizando matrizes fenólicas (FARUK et al., 2012; JOHN; THOMAS, 2008), resina epóxi (LU; ASKELAND; DRZAL, 2008), poliésteres (EICHHORN et al., 2010; FARUK et al., 2012; KUMAR; KUMARI, 2014), poliuretanas (PEI et al., 2011), resinas acrílicas (NOGI et al., 2006; TROVATTI et al., 2010) e PMMA (RAO et al., 2014; ZENG et al., 2004a). Contudo, a maior dificuldade que se dá no uso de polpa celulósica e NFC é a sua elevada tendência à aglomeração quando desidratada, o que inviabiliza a sua aplicação como material de reforço em matrizes apolares.

2.3 Métodos de dispersão de fibras

Devido à grande dificuldade em se dispersar as fibras hidrofílicas em matrizes hidrofóbicas, medidas corretivas sob a forma de tratamentos químicos, como diferentes técnicas de modificação das fibras celulósicas naturais (AZWA et al., 2013) e também os métodos de preparação dos compósitos (SAMIR et al., 2004) tem sido utilizados na preparação de compósitos, filmes e nanocompósitos, os quais tem exercido forte influência nas propriedades finais e na interação da fibra/matriz.

2.3.1 Preparação por solução ou *casting*

Vários métodos têm sido estudados com o objetivo de dispersar celulose em matrizes apolares, dentre os métodos de preparação encontra-se a técnica de solução (*casting*) que se baseia no espalhamento de uma solução sobre um substrato. Este modo de preparação tem sido utilizado nas pesquisas sobre filmes de nanocompósitos, e dentre as técnicas mais utilizadas, a preparação por solução apresentou melhores resultados nas propriedades mecânicas de filmes com matrizes poliméricas em comparação com os demais métodos encontrados na literatura; isto porque, a evaporação lenta do solvente utilizado no processo, resulta em um melhor arranjo das fibras dando tempo suficiente para a formação do filme (DUFRESNE, 2013). Porém, o

método de solução apresenta algumas desvantagens, como a dificuldade de incorporação de materiais de diferentes naturezas, problemas de retirada do filme do substrato, baixo rendimento (técnica usualmente utilizada em laboratório) especialmente uso de solventes orgânicos que requerem precauções especiais devido a toxicidade e inflamabilidade (REDDY et al., 2013). Devido a considerações ambientais e de saúde, o uso de solventes orgânicos tem sido questionado nos últimos anos, e outra grande desvantagem encontrada nesse processo é a obtenção de materiais mais espessos em que a densidade não fosse variável (MOHAMED.N et al, 2016BELGACEM; GANDINI, 2005; GINDL; KECKES, 2005; HOOPER et al., 2004; JONOOBI et al., 2010).

2.3.2 Preparação pelo método de liofilização

Outro processo de preparação estudado, é a técnica de liofilização, que usa o princípio do fenômeno da sublimação, onde a água passa diretamente do estado sólido para o gasoso, sem passar pelo estado líquido. Para a sublimação da água ocorra, é necessário em condições de temperatura e pressão inferiores às do ponto triplo, temperatura refere ao ponto de coexistência dos três estados de agregação: sólido, líquido e gasoso. Deste modo, o material a ser desidratado por esta técnica deve ser congelado, em seguida, submetido, a alto-vácuo (< 4 mmHg) (NIREESHA et al., 2013). Nessas condições a desidratação completa do material pode ocorrer mesmo a temperaturas mais amenas (usualmente $< 30^{\circ}\text{C}$) evitando a degradação térmica no caso dos materiais poliméricos. Outras características dos produtos liofilizados são a leveza e porosidade causada pela extração dos cristais de gelo durante a sublimação (OKSMAN, 2006, NIREESHA et al., 2013) o que normalmente leva a uma baixa rigidez (NAIR; DUFRESNE, 2003). Embora seja uma técnica muito eficiente, o processo de liofilização tem como maior revés, o alto consumo de elétrico o que acarreta elevado custo a técnica.

2.3.3 Preparação de mistura no estado fundido

A preparação de compósitos pelo estado fundido tem sido utilizada para incorporar fibras de celulose diretamente às matrizes de interesse (JONOOBI et al., 2010; YU; DEAN; LI, 2006), porém devido as fibras terem baixa estabilidade térmica, durante o processo limita-se temperaturas de processamento em de cerca de 200°C, embora seja possível utilizar temperaturas mais elevadas por curtos períodos de tempo (ADOMAVIČIŪTĖ; BALTUŠNIKAITĖ; JONAITIENĖ, 2015)

O processo de extrusão de termoplásticos é outra técnica bastante utilizada, incorporando as fibras de celulose diretamente à matriz de interesse as fibras nessas matrizes encontram-se dispersas de forma aleatória, o que facilita o processamento por extrusão e uma vantagem de se usar esse processo é que este possibilita a preparação de materiais de maior espessura. Porém, dependendo da temperatura utilizada e elevada taxa de cisalhamento inerente do processo, pode ocorrer a quebra e degradação das fibras causando escurecimento do material, ocorrer a emissão de materiais voláteis e principalmente reduzindo as propriedades mecânicas dos compósitos.

2.3.4 Preparação baseado no uso de emulsões

Poucos dados são encontrados na literatura, quanto a dispersão de teores superiores a 5% em massa de fibras e nanofibras de celulose. A maioria dos trabalhos encontrados na literatura utilizando elevados teores de celulose resultam em materiais com fracas propriedades mecânicas e baixa dispersão. Recentemente, alguns métodos baseados no uso de emulsões (MOHAMED, N et al, 2016), que utiliza o princípio das interações eletrostáticas entre partículas carregadas positivamente (látex) e cargas carregadas negativamente, como a celulose oxidada por reagente TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil) em teores de até 5% em massa, formando filmes os quais são prensados à quente e resultem em um material de melhor

dispersão das fibras na matriz. Outros estudos foram relatados sobre a utilização de NFC e nanoemulsões de látex (BELGACEM; GANDINI, 2005; BETTAIEB et al., 2015; SVAGAN; SAMIR; BERGLUND, 2008), porém todos apresentam resultados semelhantes quanto a baixa dispersão das fibras. O principal problema desta tecnologia é a limitação do método, no caso da solução, apenas filmes finos são obtidos, além disso, durante o processo de secagem há uma segregação de fases devido a diferente natureza dos materiais.

O presente trabalho propôs o desenvolvimento de materiais, com matrizes acrílicas hidrofóbicas, reforçados com fibras e nanofibras de celulose hidrofílicas, de modo que sua preparação venha a possibilitar a confecção de placas de maior espessura, com maior quantidade de fibras em massa, já que na literatura só são produzidos filmes. Com objetivo de obter um material compósito homogêneo, empregando o uso de emulsões aliado a um método de co-precipitação onde a emulsão polimérica é incorporada a uma suspensão aquosa de fibras onde é promovida a coagulação do sistema. Esse processo leva a formação de uma massa que após desaguamento é seca e prensada para dar origem a um painel rígido de elevada espessura e alto teor de celulose com possível aplicação como material estrutural.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

- Polpa celulósica branqueada (polpa química) obtida da madeira de Eucalipto por processo Kraft, as fibras medindo aproximadamente 15 a 20 μm de diâmetro e 1-2 mm de comprimento, fornecida pela Suzano Papel e Celulose S.A. O material foi hidratado durante 24 h com água deionizada, a um teor de sólidos de 8%p e, em seguida, homogeneizado em Ultraturrax (IKA Modelo) a 10.000 rpm durante 10 minutos;
- Nanofibras de celulose em solução, também obtidas da madeira de Eucalipto, com teor de sólidos de 4%p, NFC medindo aproximadamente 50 nm de diâmetro e alguns micrômetros de comprimento, fornecida pela Suzano Papel e Celulose S.A.;
- Resina acrílica à base d'água (poliestireno - metil metacrilato), com teor de sólidos de 13,9%p, pH 9. O material possui massa molar estimada de $175.000 \text{ g.mol}^{-1}$, dado fornecido pelo fabricante *Hidronorth*;
- Metacrilato de metila (Sigma), persulfato de potássio (Sigma), dodecil de sódio benzenossulfonato em pó (Sigma), sulfato duplo de potássio e alumínio dodeca-hidratado (Sigma). O metil metacrilato foi desprotegido antes da utilização com solução de hidróxido de sódio - NaOH 0,5 M, e lavado abundantemente com água deionizada até a neutralização. Todos os reagentes, solventes e outros produtos químicos foram adquiridos da Sigma-Aldrich e foram utilizados tal como recebidos.

3.2 Métodos

A metodologia foi dividida em três etapas: 1) Síntese e caracterização do PMMA sintetizado; 2) Preparação dos painéis e 3) Caracterização dos painéis.

3.2.1 Síntese e caracterização do PMMA

3.2.1.1 *Emulsão de poli (metacrilato de metila)*

A emulsão de PMMA foi preparada utilizando as seguintes medidas de reagentes: 150mL de água destilada, 71,2g de metacrilato de metila, uma solução de 31,4mL de água com 0,21mL de persulfato de potássio e solução de dodecil de sódio benzenossulfonato 3,56 % (m/v) em 100mL de água. Os reagentes foram adicionados a um reator de vidro (1500mL) equipado com um agitador mecânico. O sistema foi imerso num banho termostático e a reação foi realizada durante 4 horas à 85°C sob agitação. A emulsão, é formada das macromoléculas do polímero hidrofóbico (MMA) encapsulados dentro de micelas (surfactante), essas micelas passam ser partículas do polímero, o qual se mantêm inchadas com o monômero, dando continuidade à polimerização. Ao final da polimerização, a emulsão de PMMA, foi armazenada à temperatura ambiente. Após análise de MEV pode-se observar que as partículas dessa emulsão têm de 30-80nm de diâmetro, caracterizando-a como uma nanoemulsão.

3.2.1.2 *Caracterização do PMMA*

Cromatografia de Permeação em Gel (GPC). Foi empregado um cromatógrafo líquido modelo Agilent Series 1100 com detector de índice de refração pertencente ao Grupo de Polímeros “Prof. Bernhard Gross” do IFSC/USP, equipado com quatro colunas de 10,0 μm em série: Waters HR6, HR4 e HR3 e PLgel 500Å, com fluxo de THF de 1,0mL min⁻¹, volume de injeção de 50,0 μL e temperatura de 35,0°C.

A Figura 7, apresenta a massa molar para o polímero sintetizado de PMMA estimada e

Mw: 900.000g.mol⁻¹ obtido pela técnica de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).

Figura 7. Curva de distribuição de massa molar obtida via GPC para o PMMA.

3.2.2 Preparação dos painéis pelo método de co-precipitação

Os painéis foram preparados a partir da mistura de uma suspensão de fibras (polpa/NFC) junto a uma emulsão (PMMA sintetizado e a resina comercial à base de PMMA). Os teores de fibras de celulose utilizados foram de 25, 50 e 75% em massa, a polpa de celulose foi hidratada e passou por um processo de desfibrilação para que se minimizasse a ocorrência de aglomerados na solução.

Quando ambos, suspensão de fibras e PMMA/resina em emulsão são misturados, o sistema se mantém estável sob agitação, no entanto, a mistura tende a se desestabilizar, devido ao tamanho das fibras de celulose (aprox. 15 µm de diâmetro e 1 – 2 mm de comprimento e NFC aprox. 10 - 50nm de diâmetro e alguns micrômetros de comprimento), que são relativamente maiores do que PMMA nanoemulsão (30 - 80nm). Após a homogeneização da mistura, adicionou-se o agente de precipitação, alúmen de alumínio e potássio a 1%, e a partir

desse instante a mistura começa a precipitar e em poucos segundos nota-se a decantação do material.

O princípio do método utilizado para a formação do material compósito através de co-precipitação, é baseado na termodinâmica do sistema em cada etapa desse processo. A celulose em suspensão aquosa, apesar de seu caráter polar e a presença de poucas cargas negativas em sua superfície, tende a se decantar devido, a ser em sua maioria, não carregado e insolúvel em água. Por outro lado, as micelas de PMMA são polares, carregadas negativamente devido à presença do surfactante aniônico constituinte dessas micelas, o que faz com que o sistema se mantenha estável. A estabilidade das micelas em meio aquoso deve-se a repulsão entre as cargas negativas que compõem o sistema. Ao misturar a suspensão aquosa de fibras com a emulsão polimérica, as cargas negativas provenientes tanto das micelas quanto da celulose mantem o sistema estável, e também devido ao efeito de repulsão, mantendo o sistema sem decantar por um longo período de tempo, se mantido sob agitação. O agente de precipitação é uma solução iônica composta de Al_2^+ e $(SO_4)^{2-}$ (alúmen), a qual, quando adicionada ao sistema, vai ser uma fornecedora de íons, as cargas da superfície dos componentes do sistema (fibras e micelas) são estabilizadas (neutralizadas) pela presença dos íons fornecidos pelo alúmen, levando à rápida desestabilização da suspensão pela forte força iônica, sendo esta a principal razão da precipitação. A precipitação ocorre de forma com que as fibras são mantidas separadas umas das outras, porém recobertas com as nanoesferas de PMMA.

O processo de precipitação das fibras recobertas com o PMMA é o responsável pela formação do compósito, o qual é então lavado e filtrado à vácuo para remoção do excesso de sais, resultando numa placa de massa branca aparentemente homogênea, que posteriormente foi seco em estufa à 60°C. Após desidratação em estufa, os painéis foram então levados a prensagem à quente a uma temperatura de 160°C sob pressão de 7,5 toneladas durante 3 minutos, resultando em placas rígidas de 1-3 mm de espessura, dependendo do volume de fibras

que foi adicionado.

O esquema apresentado na Figura 8, apresenta esquematicamente a metodologia de preparo para a obtenção dos painéis através desse método.

Figura 8. Organograma de preparação dos painéis pelo método de co-precipitação.

Este método foi desenvolvido pelo grupo de polímeros no laboratório de Materiais de Fontes Renováveis do Departamento de Materiais da USP de São Carlos; e tinha por objetivo a preparação de compósitos de matriz de poliestireno com teores de 5, 10 e 15% em massa.

3.2.3 Caracterização dos painéis

3.2.3.1 *Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)*

Os ensaios foram realizados em um equipamento Spectrum 100 da Perkin-Elmer, equipado com um detector de refletância atenuada (ATR). Os espectros foram obtidos no intervalo de 4000 - 650 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} com 16 varreduras por espectro, onde as saídas espectrais foram registradas no modo de transmitância em função do número de onda.

3.2.3.2 *Análise Termogravimétrica (TGA)*

As análises foram realizadas utilizando um equipamento Pyris-1 da Perkin-Elmer, com balança na vertical, sob atmosfera de nitrogênio ultrapuro ($> 99,999\%$) com fluxo de 20 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ como gás de purga da amostra e utilizando nitrogênio industrial como gás de purga da balança, ambos os gases controlados por um controlador de fluxo de gás da Perkin-Elmer. O intervalo de temperatura utilizado foi de 30°C até 850°C com uma taxa de aquecimento de 10°C. min^{-1} . Para todas as análises foram utilizadas massas entre 3-10mg de amostra, em um porta amostra de platina.

3.2.3.3 *Análise térmica dinâmico-mecânica (DMA)*

As medidas de DMA foram realizadas em um equipamento Perkin-Elmer 8000 DMA. Amostras de 30mm de comprimento, 10mm de largura e 1mm de espessura foram submetidas a um ensaio de flexão três pontos, sob frequência de análise de 1 Hz, com variação de temperatura entre -20°C e até 150°C, a uma taxa de 5°C. min^{-1} .

3.2.3.4 *Ensaio Mecânico de tração*

Os ensaios de tração seguem a norma ASTM D 638. Foram preparadas cinco amostras de cada painel (108mm x 10mm), as quais foram mantidas a 23°C e 50% de umidade relativa por um período de 3 dias previamente à análise, a qual foi realizada utilizando-se um

equipamento *Instron 5969 Universal Material Testing Machine*, equipado com uma célula de carga de 5kN, a uma velocidade de deformação de 100 mm/min.

3.2.3.5 *Absorção de água*

A absorção de água foi realizada por imersão em um béquer com 100mL de água. As amostras foram cuidadosamente secas com papel e pesadas em uma balança analítica (precisão $\pm 0,0001\text{g}$), em intervalos de tempo de 2 horas até 16h e então, 24, 48 e 72 horas, período no qual as amostras não apresentaram mais variação de massa. As dimensões das amostras foram de 40mm de comprimento, 40mm de largura e 1mm de espessura e foram testadas quatro amostras de cada material.

3.2.3.6 *Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

As micrografias das superfícies dos compósitos e suas respectivas crio-fraturas foram obtidas utilizando equipamento INSPECT F50 (FEI, Holanda). As superfícies de fratura frágil das amostras foram preparadas a partir da fratura dos painéis imersos em nitrogênio líquido após 3 minutos. As amostras crio-fraturadas foram recobertas com uma camada de carbono (aprox. 5nm) por evaporação à vácuo. Tal procedimento é realizado para gerar recobrimento condutor e viabilizar a observação da amostra no microscópio eletrônico de varredura.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Painéis obtidos pelo método de co-precipitação

As Figura 9 e 10, apresentam as fotografias das placas de resina/polpa e resina/NFC obtidas pelo método de co-precipitação e prensados à quente.

Nas amostras de resina/polpa (9 a, b, e c), partindo do aspecto visual, pode-se observar que os painéis com maior teor de polpa possuem maior rugosidade na superfície que os demais, como indicaram as amostras dos painéis RP75/25 (Figura 9a) e RP50/50 (Figura 9b), pode se observar uma redução na rugosidade com o aumento do teor de resina acrescentado ao painel como pode ser observado em RP25/75 (Figura 9a), onde se tem o total recobrimento da polpa, conferindo aos painéis uma superfície lisa. Os aglomerados de polpa ficam evidentes na amostra RP75/25(Figura 9c), onde há maior teor de resina, indicando, portanto, que não houve dispersão suficiente, e ainda por esse motivo essas amostras acabaram apresentando certo grau de opacidade. Os painéis preparados com polpa celulósica apresentaram opacidade e assemelham-se ao papel produzido pela indústria.

Nas amostras de resina/NFC (Figura 9d, e, f), pode se observar que para as três composições apresentadas R/NFC25/75, R/NFC50/50 e R/NFC75/25 mostraram-se homogêneas e sem a clara presença de aglomerados, indicando assim, que a dispersão das NFC na resina foi eficiente mesmo quando estas estão presentes em elevados teores. Outro aspecto visual a ser observado nas fotografias, é a transparência das amostras desse grupo, que também é um indicio de boa dispersão das fibras.

Figura 9. Painéis obtidos por co-precipitação e prensagem à quente (a) RP25/75, (b) RP50/50, (c) RP75/25 e (d) RNFC25/75, (e) RNFC50/50, (f) RNFC75/25

As amostras de PMMA/polpa (Figura 10 a, b e c), apresentaram superfície rugosa e visualmente homogêneas, o mesmo comportamento apresentado pelas amostras dos painéis compostos por resina, onde com aumento do teor de PMMA houve diminuição do aspecto rugoso das amostras, ademais o PMMA atuou como agente de aglomeração de maneira mais eficaz, a partir da composição PMMAP50/50 (Figura 10b). Em geral as amostras com maior teor de PMMA apresentaram maior homogeneidade que as amostras equivalentes compostas por resina acrílica.

Figura 10. Painéis obtidos por co-precipitação e prensagem à quente (a) PMMAP25/75, (b) PMMAP50/50, (c) PMMAP75/25 e (d) PMMANFC25/75, (e) PMMANFC50/50, (f) PMMANFC75/25

As amostras de PMMA/NFC (Figura 10 d, e, f), apresentaram-se mais transparentes em relação as amostras de PMMA/polpa para todas as composições, em especial, há diferença na coloração para a amostra de PMMA/NFC25/75 (Figura 10d), para esta foi necessário maior tempo de prensagem (aproximadamente 1min) para que o polímero fundisse, ao mesmo tempo degradou parte da NFC, alterando assim a coloração da amostra comparando-a com relação as demais (Figura 10e, f).

Para as amostras de PMMA/NFC pode se observar uma maior dispersão de fibras, uma possível explicação para este fato, é que as NFC possuem maior área de superfície de contato com a emulsão e que possuem dimensões nanométricas, o que favorece uma maior interação entre esses componentes.

4.2 Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização química das matérias primas (polpa, NFC, resina e PMMA) e dos painéis produzidos foi determinada por FTIR e está apresentada nas Figura 11 a Figura 14.

Os espectros de FTIR da polpa e da NFC apresentaram o perfil típico de substratos celulósicos. As principais bandas características de substratos celulósicos encontram-se nas regiões de 3300, 2880 e 1100 cm^{-1} do espectro, associadas a vibração dos grupos OH, C-H, e C-O-C, respectivamente. Nas Figura 11 e Figura 12, são representados os espectros de FTIR, de polpa e NFC respectivamente, nos quais observa-se estas bandas típicas.

A resina acrílica apresentou um espectro de FTIR no qual é possível se observar as principais bandas dos polímeros que a compõe, o metacrilato de metila e o poliestireno. A banda na região de 1730 cm^{-1} foi atribuída às vibrações do grupamento COO^- , e em 2900 cm^{-1} , às vibrações do grupamento CH_2 , típicas do metacrilato de metila. As bandas na região de 700 cm^{-1} e 750 cm^{-1} com um pico duplo foram atribuídas ao poliestireno, e correspondem às vibrações de seu anel benzênico mono substituído.

A Figura 11, apresenta os espectros de FTIR dos painéis de polpa e resina acrílica e a associação de suas respectivas bandas. É importante observar na área em destaque, que há um aumento gradual na intensidade do pico na região de 1730 cm^{-1} seguindo a sequência RP25/75, RP50/50 e RP75/25 respectivamente. Esse comportamento se dá devido ao aumento na composição de resina acrílica em cada um dos painéis.

Figura 11. Espectro de FTIR para matérias primas e painéis de resina/polpa.

A Figura 12 apresenta os espectros de FTIR dos painéis de resina acrílica e NFC com indicações das bandas de absorção no infravermelho características. Os picos relativos à resina empregada na aglomeração das fibras estão evidentes como pode ser observado na região de 1730 cm^{-1} que corresponde as vibrações do grupo carboxílico presente na estrutura da resina.

Figura 12. Espectro de FTIR para matérias primas e painéis de resina acrílica/NFC.

O PMMA, apresentou as bandas típicas de FTIR nas regiões de 1720 cm^{-1} , correspondente as vibrações do grupamento COO^- , em 2900 cm^{-1} , correspondente as vibrações do grupamento CH_2 e 1100 cm^{-1} correspondente às vibrações do grupamento C-O-C .

Os espectros dos compósitos apresentam tanto os picos relativos à celulose como do PMMA, observa-se na área em destaque na Figura 13, que há um aumento de intensidade na banda na região de 1720 cm^{-1} (correspondente às vibrações do grupo carboxílico presente na estrutura do PMMA), para PMMAP25/75, PMMAP50/50 e PMMA75/25 respectivamente.

Figura 13. Espectro de FTIR para matérias primas e painéis de PMMA/polpa.

A Figura 14, apresenta os espectros de FTIR dos compósitos de NFC e PMMA e a associação de suas respectivas bandas individuais. Estes painéis também apresentaram um aumento de intensidade na região de 1720 cm^{-1} para PMMANFC25/75, PMMANFC50/50 e PMMANFC75/25 respectivamente.

De forma geral a análise de FTIR dos painéis produzidos demonstrou a presença das fases, confirmando que não há interações entre os elementos ou formação de novas ligações.

Figura 14. Espectro de FTIR para materiais puros e painéis de PMMA/NFC.

4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A investigação das propriedades térmicas das fibras naturais é importante, a fim de avaliar a sua aplicabilidade na preparação de novos materiais em que a temperatura de processamento para polímeros termoplásticos. (ALEMDAR; SAIN, 2008)

Os perfis de degradação térmica das amostras foram avaliados por termogravimetria. Em geral, a temperatura de degradação térmica da resina acrílica e PMMA foram maiores do que a da polpa e NFC.

Como pode ser observado na).

Figura 15, a curva TGA da resina acrílica exibe um processo de degradação térmica que ocorre em uma única etapa, com uma taxa de decomposição máxima a 400°C.

A curva termogravimétrica da polpa de celulose, exibe uma única etapa de perda de massa, com uma taxa máxima de decomposição a 350°C.

O processo de decomposição térmica dos painéis resina acrílica/polpa apresentaram um perfil de degrau duplo de perda de massa, mas a sua degradação térmica depende da composição das amostras (substrato de celulose utilizado e do teor de polímero acrílico).

O perfil de degradação térmica dos painéis à base de resina e polpa ().

Figura 15a), apresentaram degradação de ambos os componentes (resina e celulose) separadamente, no entanto, sem mudança na sua temperatura de degradação inicial, que pode ser visto nas curvas TG de cada painel (RP75/25, RP50/50 e RP25/75). Estes resultados não indicaram alteração na estabilidade térmica desses painéis.

As curvas termogravimétricas e as curvas da primeira derivada ().

Figura 15b), confirmaram a

composição dos materiais (Tabela 3).

Figura 15. (a) Curvas termogravimétricas dos matérias primas e painéis de resina/polpa, (b) curvas da primeira derivada para as amostras puras e painéis resina/polpa.

Tabela 3. Composições dos painéis de resina acrílica/polpa, calculados a partir das áreas dos picos da conforme curvas TGA.

Painel Resina/Polpa	Composição determinada por TGA	
	Resina acrílica (%)	Polpa de celulose (%)
75/25	71	29
50/50	45	55
25/75	36	64

A curva TGA da NFC (Figura 16) exibe uma única etapa de perda de massa principal a temperatura de 350°C, uma pequena etapa de perda de peso (cerca de 10%), correspondendo a perda de água até 200°C e um passo de perda de peso iniciado a 400°C (cerca de 20%), referente à degradação térmica do material carbonáceo residual presente na NFC.

O perfil de degradação térmica dos painéis à base de resina e NFC (Figura 16a), também apresentou a degradação de ambos os materiais (resina e NFC) separadamente, no entanto, sem mudança na sua temperatura de degradação inicial, que pode ser visto nas curvas TGA de cada painel (RNFC75/25, RNFC50/50 e RNFC25/75). Os resultados não indicaram alteração na estabilidade térmica desses painéis, demonstrando o mesmo comportamento térmico que os painéis compostos com polpa.

As curvas da primeira derivada (Figura 16b), confirmaram conteúdo de resina e de NFC nas amostras, determinadas a partir das áreas dos picos, os quais estão em total acordo com a sua composição teórica (Tabela 4).

Figura 16. (a) Curvas termogravimétricas dos matérias primas e painéis de resina/NFC, (b) curvas da primeira derivada para as amostras puras e painéis resina/NFC.

Tabela 4. Composições dos painéis de resina/NFC, calculados a partir das áreas dos picos da conforme curvas TGA.

Painel Resina/NFC	Composição determinada por TGA	
	Resina acrílica (%)	Nanofibras de celulose (%)
75/25	77	23
50/50	49	51
25/75	24	76

A curva termogravimétrica do PMMA (

Figura 17), apresenta a degradação térmica máxima a 400°C e de perda de massa (cerca de 5%) até 200 ° C, correspondendo à perda de água na amostra.

O perfil de degradação térmica dos painéis à base de PMMA e polpa na

Figura 17a, também mostrou a degradação de ambos os materiais (PMMA e polpa) separadamente, sem mudança na sua temperatura de degradação inicial, o que pode ser visto nas curvas TG de cada painel (PMMAP25/75, PMMAP50/50 e PMMAP75/25); não indicaram alterações em suas estabilidades térmicas.

As curvas da primeira derivada (

Figura 17b), confirmaram o conteúdo de PMMA e de polpa nas amostras, o qual está em total acordo com suas composições apresentadas na Tabela 5.

Figura 17. (a) Curvas termogravimétricas dos matérias primas e painéis de PMMA/polpa, (b) Curvas da primeira derivada para as amostras puras e painéis PMMA/polpa.

Tabela 5. Composições dos painéis de PMMA/polpa, calculados a partir das áreas dos picos da conforme curvas TGA.

Painel PMMA/Polpa	Composição determinada por TGA	
	PMMA (%)	Polpa de celulose (%)
75/25	72	28
50/50	56	44
25/75	22	78

O perfil de degradação térmica dos painéis à base de PMMA e NFC (

Figura 18a), também mostrou a degradação de ambos os materiais (PMMA e NFC) separadamente, no entanto, e não apresentaram mudanças na sua temperatura de degradação inicial, que pode ser visto nas curvas TG de cada painel (PMMANFC25/75, PMMANFC50/50 e PMMANFC75/25). Os resultados também não indicaram alteração significativa na estabilidade térmica desses painéis.

As curvas da primeira derivada (Fig.18b), mostraram o conteúdo de PMMA e de NFC nas amostras, de acordo com a sua composição apresentada na Tabela 6.

Figura 18. (a) Curvas termogravimétricas dos matérias primas e painéis de PMMA/NFC, (b) Curvas da primeira derivada para as amostras puras e painéis PMMA/NFC.

Tabela 6. Composições dos painéis de PMMA/NFC, calculados a partir das áreas dos picos da conforme curvas TGA.

Painel PMMA/NFC	Composição determinada por TGA	
	PMMA (%)	Nanofibras de celulose (%)
75/25	75	25
50/50	51	49
25/75	22	78

4.4 Absorção de água

Os resultados de absorção de água para a resina acrílica, PMMA, NFC, polpa e dos painéis são apresentados nas Figuras 19 a 22. A absorção de água das matérias primas (em forma de placa prensada) resina acrílica, PMMA, NFC ao fim de um período de imersão de 72 horas foi de 22,3%, 1,6% e 95,9%. A polpa atingiu o ponto de saturação (massa constante) em menos de 2 horas.

Os painéis de resina acrílica e polpa celulósica (Figura 19), exibiram absorção de água de 98,8%, 63,7% e 30,9% referentes as composições de 75, 50 e 25 % de fibras, observa-se que o aumento na absorção de água se dá conforme o aumento do conteúdo de fibras no painel. Notou-se que a razão de aumento na absorção de água foi de aproximadamente 40% a cada 25% em massa de polpa em cada painel, de acordo com o elevado caráter hidrofílico da polpa celulósica, associado ao caráter hidrofóbico da resina.

Figura 19. Curvas de absorção de água dos painéis de resina/polpa.

Os painéis de resina acrílica e NFC (Figura 20), exibiram absorção de água de 43,5%, 28,6% e 14,7% referentes as composições de 75, 50 e 25% de NFC. O aumento na absorção de água se dá conforme o aumento do conteúdo de NFC na composição do painel. A razão de aumento na absorção foi de aproximadamente 14% a cada 25% em massa de NFC em cada painel.

Figura 20. Curvas de absorção de água dos painéis de resina/NFC.

Os painéis de PMMA e Polpa (Figura 21), exibiram absorção de água de 97,6%, 33,9% e 9,1% referentes as composições de 75, 50 e 25% de fibras, respectivamente.

Figura 21. Curvas de absorção de água dos painéis de PMMA/polpa.

Os painéis de PMMA e NFC (Figura 22), exibiram absorção de água de 32,2%, 12,2% e 3,8% referentes as composições de 75, 50 e 25% de nanofibras.

Os resultados de absorção de água do PMMA puro mostraram que este absorve pouca água (1,6%) e a resina acrílica absorve em torno de 30 % em massa, enquanto polpa e NFC são materiais que possuem alto caráter hidrofílico, absorvendo quantidades muito elevadas de água. Os painéis compostos com PMMA exibiram uma porcentagem menor de absorção de água em relação aos painéis compostos por resina, conforme o esperado. O resultado deste conjunto de ensaios mostrou que o alto teor de fibras (de 25 a 75% em massa) teve uma importante contribuição para o aumento do caráter hidrofílico dos painéis.

No que diz respeito aos teores elevados de celulose nos painéis, é possível observar para os painéis à base de NFC, a absorção de água foi inferior quando comparado aos painéis preparados à base em polpa de celulose, e o mais importante, a absorção de água de painéis à base de PMMA-NFC chegou a um ganho de massa de água muito baixo, cerca de 3,8 % para o painel com 25% em massa de NFC.

Figura 22. Curvas de absorção de água dos painéis de PMMA/NFC.

Os painéis compostos por PMMA e NFC apresentaram os melhores resultados de absorção de água se comparado aos demais painéis; o comportamento apresentado por estes painéis pode ser explicado pela forte interação rede formada pelas nanofibras de celulose revestidas pela emulsão de PMMA, sendo o polímero termoplástico hidrofóbico (absorção de 1,6% em massa) que as protegeu contra absorção de água. Tais resultados são importantes para a futura aplicação deste painel como um material estrutural, e, portanto, que este material seja resistente a água.

4.5 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMA)

Os resultados de DMA das matérias primas e dos painéis de resina/polpa, são apresentados na Figura 23. A resina exibe um comportamento vítreo abaixo da sua T_g (até 20°C) e mostra grande queda no seu módulo de elasticidade em torno da temperatura correspondente à transição vítrea (20°C). Para os painéis RP25/75, RP50/50 e RP75/25 o módulo no patamar borrachoso foi atingido à temperatura ambiente e manteve-se constante até 90°C, seguido de um rápido decréscimo, possivelmente associado à diminuição módulo de elasticidade da resina, no entanto, todos os painéis mantiveram o módulo de elasticidade maior do que a resina até 80°C para a amostra RP75/25 e até 150°C para as amostras RP25/75, RP50/50.

Figura 23. Gráfico do módulo em função da temperatura obtido por DMA para matérias primas e painéis resina/polpa.

O módulo de elasticidade dos painéis resina/NFC (Figura 24), aumentou com o aumento da quantidade de NFC, seguindo a sequência RNFC25/75 > RNFC50/50 e RNFC75/25 > Resina.

O maior aumento do módulo dos painéis foi maior quando comparado com o da resina pura, esse comportamento pode ser explicado tanto pela forte interação entre as nanofibras, resultante principalmente das ligações de hidrogênio, mantendo as nanofibras em contato umas com as outras na mistura, quanto à sua interação com a resina, o que resultou em uma boa adesão, resultando no aumento do módulo de elasticidade. O caráter altamente extensível da resina diminuiu, devido à sua interação com a NFC, de caráter mais resistente, aumentando assim, o módulo de elasticidade dos painéis na região borrachosa. O módulo elástico dos painéis com NFC mostraram uma boa estabilidade termo-mecânica em temperaturas entre -20 a 150°C, indicando suas melhores propriedades quando comparadas as matérias primas.

Figura 24. Gráfico do módulo em função da temperatura obtido por DMA para matérias primas e painéis Resina/NFC.

PMMA (Figura 25) exibe um comportamento vítreo abaixo da sua T_g (até 100°C). Observa-se na curva do PMMA, grande queda no módulo de elasticidade em torno da temperatura correspondente à transição do estado vítreo para o estado-borrachoso (110°C). Os painéis baseados em PMMA e NFC mostraram módulo ligeiramente superior ao PMMA puro, inclusive abaixo da T_g e atingiu o platô borrachoso a cerca de 130°C, permanecendo constante

até 150°C. O módulo de elasticidade dos painéis aumentou com a quantidade de polpa, na sequência de PMMANFC 25/75 > PMMANFC50/50 e PMMANFC75/25 > PMMA. O aumento mais elevado do módulo de elasticidade foi observado no painel PMMANFC 25/75, esse comportamento se deu devido à interação com a rede de nanofibras de celulose. A adesão das fibras ao PMMA também contribuiu para o aumento nas propriedades dinâmico-mecânicas.

Figura 25. Gráfico do módulo em função da temperatura obtido por DMA para materiais puros e painéis PMMA/NFC.

Os painéis baseados em PMMA e polpa apresentaram dificuldades em serem ensaiados no modo de flexão de três pontos no DMA, a interação entre PMMA e polpa foi baixa, resultando em trincas nos corpos de prova, o que veio a interferir na análise, os gráficos encontram-se no Anexo 1.

As curvas tan delta (δ) (Figura 26) mostra transições de -20°C a 150°C, para todos os materiais, sem mudança significativa para os painéis, quando comparados com a resina acrílica (Figura 26a e 26b) ou PMMA (Fig.26c), no entanto, a altura dos picos diminuíram com o aumento do teor de fibras de celulose. Este resultado indica um caráter viscoso mais elevado

para a resina acrílica e PMMA, com uma deformação maior quando comparado com os painéis, possivelmente porque as fibras diminuem o movimento das moléculas de resina ou PMMA, diminuindo o fator de perda do sistema na temperatura de transição.

Figura 26. Curvas de tangente de δ para matérias primas (resina, PMMA, polpa e NFC) e painéis (a) resina/polpa, (b) resina/NFC e (c) PMMA/NFC.

4.6 Ensaio mecânico de tração

A Figura 27, mostra as os resultados dos ensaios mecânicos tração, incluindo o módulo de Young (E), a resistência à tração e alongamento na ruptura, determinados a partir das curvas de tensão-deformação das matérias primas e dos painéis resina/polpa, respectivamente. Observa-se que os módulos de Young (Tabela 7), de todos os painéis à base de resina-polpa foram superiores quanto ao módulo de elasticidade da resina acrílica, e que houve um aumento gradual, de acordo com o aumento no teor de polpa de celulose, na sequência $RP75/25 < RP50/50 < RP25/75$. As curvas apresentadas mostram que as propriedades obtidas dos painéis resina/polpa, estão muito acima das suas matérias primas.

Figura 27. Curvas tensão x deformação das matérias primas e painéis resina/polpa.

Tabela 7. Dados das propriedades mecânicas obtidas por ensaio mecânico para os painéis resina/polpa.

Materiais	E (GPa)	D.P*	Tensão de ruptura (MPa)	D.P*	ϵ rup (%)	D.P*
RESINA	0,020	0,008	1,728	0,361	155,23	20,210
POLPA	0,271	0,038	3,053	0,303	2,95	0,105
RP75/25	0,581	0,109	13,89	3,101	30	10,509
RP50/50	1,385	0,417	17,96	4,006	11,56	2,160
RP25/75	1,734	0,372	15,75	2,956	6,33	1,074

* Desvio Padrão

Os painéis de resina/NFC (Figura 28) mostraram um comportamento semelhante aos painéis com polpa, no entanto, os incrementos foram muito mais pronunciados para estes painéis, quando em comparação com os painéis de resina e polpa de celulose. Os maiores valores dos módulos dos painéis RP e RNFC (Tabela 8), quando comparada com a da resina, estão em concordância com os resultados de DMA.

Figura 28. Curvas tensão x deformação das matérias primas e painéis resina/NFC.

Tabela 8. Dados das propriedades mecânicas obtidas por ensaio mecânico para os painéis Resina/NFC.

Materiais	E (GPa)	D.P*	Tensão de ruptura (MPa)	D.P*	ϵ rup (%)	D.P*
RESINA	0,020	0,008	1,728	0,361	155,23	20,210
NFC	4,903	0,596	61,82	6,616	3,47	0,570
RNFC75/25	0,803	0,266	23,30	1,686	36,58	8,597
RNFC50/50	1,291	0,094	24,06	2,783	32,60	0,807
RNFC25/75	2,751	0,497	35,02	5,224	25,82	9,669

* Desvio Padrão

O aumento nos módulos de Young e uma menor deformação também foram encontrados para os painéis baseados PMMA/polpa (Figura 29), no entanto, o comportamento dos painéis não acompanhou a tendência observada para os painéis à base de resina, mostrando, em geral, menor tensão de ruptura à tração quando comparado com o PMMA, para o qual o alongamento

era de cerca de 6%, a tensão de ruptura foi de 43,84MPa e o módulo de Young de cerca de 1,6GPa, como pode ser observado na Tabela 9.

Figura 29. Curvas tensão x deformação das matérias primas e painéis PMMA/Polpa.

Tabela 9. Dados das propriedades mecânicas obtidas por ensaio mecânico para os painéis PMMA/polpa.

Material	E (GPa)	D.P*	Tensão de ruptura (MPa)	D.P*	ϵ rup (%)	D.P*
PMMA	1,599	0,023	43,84	7,480	5,96	1,660
POLPA	0,271	0,038	3,053	0,303	2,95	0,105
PMMAP75/25	2,820	0,461	16,17	1,945	0,57	0,048
PMMAP50/50	3,012	0,300	18,261	1,424	1,19	0,181
PMMAP25/75	3,407	0,706	22,08	5,778	1,49	0,248

* Desvio Padrão

Os painéis PMMA/NFC (Figura 30), mostraram um comportamento semelhante aos painéis de PMMA/polpa e distintos dos painéis com resina, é importante observar que os painéis PMMA/NFC tem fratura frágil diferindo dos demais que tem comportamento dúctil, isso ocorre devido as NFC formarem uma rede fibrosa muito forte, pelo mecanismo de percolação (FAVIER et al., 1997), isso restringe as estruturas do PMMA de escoar durante o ensaio de tração, suportando as tensões aplicadas, até o momento que atinge uma tensão crítica em que a rede se rompe de maneira frágil. Curiosamente, as propriedades mecânicas da NFC são muito mais elevadas do que a dos seus painéis, como pode ser observado na Tabela 10

Nos painéis à base de polpa celulósica, observa-se através dos valores obtidos que a polpa também influenciou em suas propriedades, havendo diminuição no módulo de elasticidade diferindo-se dos painéis com NFC, além do mais, a polpa não forma uma rede tão forte quanto as NFC devido a sua razão de aspecto, e durante o ensaio pode-se observar que as fibras tendem a se alinhar suportando tensões, o que garante um maior alongamento até o rompimento.

As propriedades de substratos de celulose estão quase exclusivamente determinadas pela forte interação entre suas macromoléculas e, no caso da NFC, também é influenciada pelo entrelaçamento das nanofibras como já discutido. Os resultados dos testes mecânicos dos painéis à base de PMMA, pode sugerir que o revestimento das nanofibras individuais com o PMMA leva à diminuição da interação entre as fibras (diminuiu a quantidade de ligações de hidrogênio entre as fibras), alterando assim comportamento mecânico dos painéis. É importante ressaltar que o comportamento destes painéis não tem uma única origem e estão também relacionados com a natureza do polímero, com sua interação com as fibras de celulose, com a disposição das fibras no interior do painel, além de outros fatores relacionados com a confecção dos painéis, por exemplo, considerando a maior dificuldade do preparo dos corpos de prova dos materiais à base de PMMA, relativamente mais difíceis de confeccionar quando comparado aos

corpos de prova baseados em resina acrílica.

Figura 30. Curvas tensão x deformação dos materiais de partida e painéis PMMA/NFC.

Tabela 10. Dados das propriedades mecânicas obtidas por ensaio mecânico para os painéis PMMA/NFC.

Materiais	E (GPa)	D.P*	Tensão de ruptura (MPa)	D.P*	ϵ_{rup} (%)	D.P*
PMMA	1,599	0,023	43,840	7,480	5,96	1,660
NFC	4,903	0,596	61,82	6,616	3,47	0,570
PMMANFC75/25	3,586	0,295	21,47	5,061	0,92	0,289
PMMANFC50/50	2,679	0,310	28,02	5,022	0,87	0,141
PMMANFC25/75	2,168	0,550	40,13	6,749	0,99	0,328

* Desvio Padrão

4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura das matérias primas utilizadas são apresentadas na Figura 31

Figura 31. Micrografias obtidas via MEV para (a) Polpa, (b) NFC, (c) PMMA e (d) Resina acrílica.

A partir micrografia obtida por MEV da polpa celulósica, pode-se observar na morfologia, características da fibra de polpa de celulose, com diâmetro entre 15 e 20 μ m (Fig.31a), a NFC, com a maioria das fibras com diâmetros variáveis de 50 a 100nm.

Quanto as morfologias da resina acrílica e do PMMA, ambas apresentam estruturas

características de filmes poliméricos, sendo que na morfologia do PMMA, a amostra apresenta certa rugosidade na superfície de fratura, possivelmente relacionada com o escoamento do material no momento da fratura. A resina acrílica, por sua vez, apresenta superfície completamente lisa característica de fragilidade na crio-fratura.

A observação das superfícies de fratura criogênica para os painéis obtidos de resina/polpa das três diferentes composições (25, 50 e 75% em massa) de fibras de celulose, são apresentadas na Figura 32.

De forma geral é possível observar uma boa dispersão entre resina e polpa de celulose em principalmente em maiores concentrações de fibra (Figura 32 b e c). No caso da figura 32a, pode-se observar a formação de grandes aglomerados de fibras envolvidas pela resina acrílica de acordo como foi observado anteriormente nas fotos dos painéis (Figura 9). Além disso, pode-se observar a presença de fibras recobertas pela resina em ambas as imagens, sendo um indicativo da boa adesão entre os componentes do painel. Outro indicativo da boa adesão é a evidência de fratura das fibras próximas a superfície da crio-fratura do painel, sobretudo na Figura 32a2. Embora não seja observado claramente o rompimento das fibras no painel com elevado teor de fibras (RP25/75) causado, talvez, pelo baixo volume de resina, neste pode-se observar de maneira mais clara o parcial recobrimento das fibras pela resina (Figura 32c2).

Figura 32. Micrografias das superfícies de fratura frágil observadas por MEV para os painéis resina/polpa

A observação das superfícies de fratura criogênica para os painéis resina/NFC em três diferentes composições (25, 50 e 75% em massa) de NFC, são apresentadas na Figura 33.

Observa-se que a superfície das fraturas de todos os painéis resina/NFC apresentam uma distribuição homogênea entre os componentes da amostra, onde todas as NFC, estão totalmente recobertas pela resina (Figura 33 a1, b1 e c1), não apresentando a formação visível de grandes aglomerados de NFC nos painéis.

Na Figura 33 a2, observa-se boa interação das NFC com a resina acrílica, uma vez que a resina recobre a superfície das nanofibras, não sendo observado um descolamento interfacial, indicando assim uma boa adesão interfacial entre os materiais, como também está apresentado nas Figuras 33 b2 e c2.

Figura 33. Micrografias das superfícies de fratura frágil observadas por MEV para os painéis resina/NFC

A observação das superfícies de fratura criogênica para os painéis PMMA/polpa em três diferentes composições (25, 50 e 75% em massa) de polpa de celulose, são apresentadas na Figura 34.

Nessas amostras, assim como nas amostras de resina acrílica/polpa, também foi possível observar uma boa dispersão entre PMMA e polpa de celulose em todos os painéis (Figura 34 a1, b1 e c1), como também foi observado nas fotografias das amostras já apresentadas na Figura 10 a, b e c.

O efeito da dispersão pode ser observado nas Figuras 34 a2, b2 e c2, assim como a presença de fibras de celulose parcialmente recobertas pela resina, houve indícios de baixa adesão entre os materiais.

Na Figuras 34 a2 e b2, observa-se que na maioria da superfície houve a quebra das fibras na região próxima à resina e em alguns pontos isolados foi possível observar o descolamento interfacial de fibras, porém, na maioria da superfície analisada, as fibras não sofreram este efeito.

Figura 34. Micrografias das superfícies de fratura frágil observadas por MEV para os painéis PMMA/polpa

A observação das superfícies de fratura criogênica para os painéis PMMA/NFC em três diferentes composições (25, 50 e 75% em massa), são apresentadas na Figura 35.

Assim como nos painéis à base de resina acrílica/NFC, nas Figuras 35 a1, b1 e c1 pode se observar uma distribuição homogênea entre as nanofibras de celulose e o PMMA, onde as NFC estão totalmente recobertas pelo polímero. Pode se observar nas Figuras 35 b2 e c2, pequenos pontos de aglomeração de fibras quanto PMMA, que permitem uma melhor visualização da interface polímero e nanofibras de celulose.

Os resultados de MEV confirmam os resultados dos ensaios mecânicos, no qual foi observado um maior módulo dos painéis quando comparados à resina acrílica ou PMMA, foi explicado, principalmente pela boa dispersão e adesão entre seus componentes. Uma característica importante destes painéis, demonstrado por MEV é a da integridade das fibras e nanofibras, em todas as amostras, o que também contribui com a melhora das propriedades mecânicas dos materiais e confirma a eficiência do método de preparo por co-precipitação dos materiais em termos de preservação de estrutura das fibras.

Figura 35. Micrografias das superfícies de fratura frágil observadas por MEV para os painéis PMMA/NFC.

5. CONCLUSÕES

O principal objetivo do trabalho, preparar painéis rígidos de alto teor de fibras naturais (polpa e nanofibras) foi atingido. A dispersão das fibras naturais nos materiais acrílicos mostrou-se eficaz abrindo uma nova perspectiva para a preparação de compósitos deste tipo, dispersados em polímeros termoplásticos. Até onde temos conhecimento, esse compósito atípico, ainda não foi estudado nas condições do trabalho aqui desenvolvido.

O sucesso do método de preparação dos compósitos por co-precipitação, foi demonstrado através das propriedades dos painéis obtidos, mostrando ser possível a preparação com altos teores de fibras, diferentemente do método inicial desenvolvido para um teor de fibras para no máximo 15%. As vantagens deste processo, são a obtenção dos compósitos em meio aquoso, evitando as operações laboriosas utilizadas em outras abordagens de modificação e de outros métodos de preparação; e também a morfologia das fibras de celulose/nanofibras foram mantidas, bem como as suas propriedades.

A avaliação por espectroscopia de infravermelho (FTIR) mostrou a presença dos dois componentes presentes nos painéis, como era esperado, e teve como base a presença das bandas características de cada polímero (PMMA e resina) sobrepostas às bandas de substratos de celulose, a magnitude do pico dependeu unicamente do teor de fibras adicionado ao painel. As análises termogravimétricas (TGA) mostraram que não houveram mudanças na temperatura de degradação dos componentes das amostras, e também pode-se observar que não houveram mudanças significativas na estabilidade térmica dos painéis, além de servirem como método para confirmar o teor dos componentes das amostras. A absorção de água, mostrou que com o aumento de fibras misturadas com os polímeros utilizados (resina acrílica e PMMA), aumentou o caráter hidrofílico dos materiais.

Os ensaios de DMA e tração, em ambos se pode confirmar aumento no módulo de

elasticidade conforme o acréscimo de fibras, diminuição na tensão de ruptura e também diminuição do alongamento na ruptura, os resultados obtidos foram maiores do que as propriedades de seus componentes isoladamente.

Confirmando todos os resultados obtidos anteriormente, as micrografias obtidas, mostraram a morfologia de cada um dos painéis, e que os painéis preparados com polpa de celulose tiveram menor interação e menor adesão aos polímeros acrílicos utilizados. No entanto, os painéis preparados com NFC obtiveram melhores resultados devido a sua maior interação com os polímeros acrílicos, o que refletiu nas suas ótimas propriedades se comparado com compósitos encontrados na literatura que utilizam no máximo 40% de fibras

Os métodos encontrados na literatura são preparados em escala laboratorial, e normalmente utilizam solventes orgânicos ou de ácidos fortes em sua preparação, resultando em materiais com baixa dispersão das fibras, baixa adesão, fraca interação entre os materiais e por isso limitam-se a utilizar baixos teores de fibras. Uma baixa dispersão das fibras na matriz leva à formação de aglomerados que, muitas vezes, são classificados como defeitos no material compósito. O método de preparação proposto neste trabalho, mostrou que mesmo se utilizando altos teores de fibras em sua composição, mantém-se a morfologia das fibras, proporcionando uma boa dispersão nos polímeros PMMA e resina, houve aumento nas propriedades mecânicas dos materiais; além disso, é vantajoso porque não usa solventes orgânicos (porque utiliza-se água como solvente), ou então uso de modificação química nas fibras ou matriz.

A utilização de fibras de celulose também é uma vantagem, pois esse material é abundante, produzido em alta escala no Brasil, o que viabiliza ainda mais a sua utilização para aplicações em materiais compósitos, pois é um material de fácil acesso; e ainda recentemente empresas brasileiras estão produzindo nanofibras de celulose em escala industrial, buscando novas aplicações para esse novo produto.

Assim, baseado nas vantagens do método utilizado para o preparo dos painéis, nas propriedades dos painéis obtidos e na disponibilidade de matéria prima, os resultados deste trabalho indicam o desenvolvimento de um material com potencial de aplicação industrial.

6. REFERÊNCIAS

- ACKERMANN, J.; JUDA, M.; HIRSCH, D. Polymethyl Methacrylate (PMMA). **Kunststoffe International**, v. 2014, n. 10, p. 59–64, 2014.
- ADOMAVIČIŪTĖ, E.; BALTUŠNIKAITĖ, J.; JONAITIENĖ, V. Formation and Properties of Textile Biocomposites with PLA Matrix Reinforced with Flax and Flax / PLA Weft Knitted Fabrics. v. 3, n. 111, p. 45–50, 2015.
- ALEMDAR, A.; SAIN, M. Biocomposites from wheat straw nanofibers: Morphology, thermal and mechanical properties. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 2, p. 557–565, 2008.
- AZEVEDO, M. A. B. **Diferentes Processos De Branqueamento Da Celulose E Seus Efeitos Nas Propriedades Físicas E Cristalinidade**. [s.l: s.n.].
- AZWA, Z. N. et al. A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. **Materials and Design**, v. 47, p. 424–442, 2013.
- BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. Surface modification of cellulose fibres. **Polímeros**, v. 15, n. 2, p. 114–121, jun. 2005.
- BETTAIEB, F. et al. Nanofibrillar cellulose from Posidonia oceanica: Properties and morphological features. **Industrial Crops and Products**, v. 72, p. 97–106, 2015.
- BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 24, n. 2, p. 221–274, 1999.
- CAI, J. et al. Well-aligned cellulose nanofiber-reinforced polyvinyl alcohol composite film : Mechanical and optical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 140, p. 238–245, 2016.
- CARVALHO, A. J. F. Nanocelluloses from eucalyptus wood pulp: a morphological comparison. **Journal of Renewable Materials**, v. 2, n. Copyright (C) 2015 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p. 118–122, 5, 2014.
- DUFRESNE, A. Nanocellulose: A new ageless bionanomaterial. **Materials Today**, v. 16, n. 6, p. 220–227, 2013.
- EICHHORN, S. J. et al. **Review: Current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites**. [s.l: s.n.]. v. 45
- FARUK, O. et al. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010. **Progress in Polymer Science**, v. 37, n. 11, p. 1552–1596, 2012.
- FAVIER, V. et al. Nanocomposite Materials from Latex and Cellulose Whiskers. v. 6, p. 351–355, 1995.
- FAVIER, V. et al. Mechanical percolation in cellulose whisker nanocomposites. **Polymer Engineering Science**, v. 37, n. 10, p. 1732–1739, 1997.
- FUKUZUMI, H.; SAITO, T.; ISOGAI, A. Influence of TEMPO-oxidized cellulose

nanofibril length on film properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 93, n. 1, p. 172–177, 2013.

GEORGE, J.; SREEKALA, M. S.; THOMAS, S. A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites. **Polymer Engineering & Science**, v. 41, n. 9, p. 1471–1485, 2001.

GILBERT, J. L.; NEY, D. S.; LAUTENSCHLAGER, E. P. Self-reinforced composite poly(methyl methacrylate): Static and fatigue properties. **Biomaterials**, v. 16, n. 14, p. 1043–1055, 1995.

GINDL, W.; KECKES, J. All-cellulose nanocomposite. **Polymer**, v. 46, n. 23, p. 10221–10225, 2005.

GOPALAN NAIR, K.; DUFRESNE, A. Crab shell chitin whisker reinforced natural rubber nanocomposites. 1. Processing and swelling behavior. **Biomacromolecules**, v. 4, n. 3, p. 657–665, 2003.

HENRIKSSON, M. et al. Cellulose nanopaper structures of high toughness. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 6, p. 1579–1585, 2008.

HOOPER, J. B. et al. Structure, surface excess and effective interactions in polymer nanocomposite melts and concentrated solutions. **Journal of Chemical Physics**, v. 121, n. 14, p. 6986–6997, 2004.

HORI, R. et al. The importance of seasonal differences in the cellulose microfibril angle in softwoods in determining acoustic properties. **Journal of Materials Science**, v. 37, n. 20, p. 4279–4284, 2002.

ISOGAI, A. Structural Characterization and Modifications of Surface-oxidized Cellulose Nanofiber. **Journal of the Japan Petroleum Institute**, v. 58, n. 6, p. 365–375, 2015.

JOHN, M. J.; THOMAS, S. **Biofibres and biocomposites** **Carbohydrate Polymers**, 2008.

JONOOBI, M. et al. Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion. **Composites Science and Technology**, v. 70, n. 12, p. 1742–1747, 2010.

H. A. Krässig, “Cellulose – Structure, Accessibility and Reactivity”, edited by M. B. **Huglin**, **Gordon & Breach Science Pub.**, Yverdon, 1993, 376 pp.

KLEMM, D. et al. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358–3393, 2005.

KLEMM, D. et al. Nanocellulose materials - Different cellulose, different functionality. **Macromolecular Symposia**, v. 280, n. 1, p. 60–71, 2009.

KUMAR, V.; KUMARI, M. Processing and characterization of natural cellulose fibers / thermoset polymer composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 109, p. 102–117, 2014.

LI, Y. et al. Synthesis and properties of poly(methyl methacrylate)/montmorillonite (PMMA/MMT) nanocomposites. **Polymer International**, v. 52, n. 6, p. 892–898, 2003.

LU, J.; ASKELAND, P.; DRZAL, L. T. Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications. **Polymer**, v. 49, n. 5, p. 1285–1296, mar. 2008.

MOHAMED, N. et al. Influence of ionic interactions between nanofibrillated cellulose and latex on the ensuing composite properties. **Composites Part B: Engineering**, v. 85, p. 188–195, fev. 2016.

MERIELLE HENRIKSSON, L. A. . Structure and Properties of Cellulose nanocomposite films containing melamine formaldehyde. **Polymers and Polymer Composites**, v. 21, n. 7, p. 449–456, 2013.

MOSNÁČKOVÁ, K. et al. Influence of preparation methods on the electrical and nanomechanical properties of poly(methyl methacrylate)/multiwalled carbon nanotubes composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 13, p. 1–11, 2015.

NOGI, M. et al. Fiber-content dependency of the optical transparency and thermal expansion of bacterial nanofiber reinforced composites. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 13, p. 2004–2007, 2006.

NOGI, M. et al. Optically Transparent Nanofiber Paper. **Advanced Materials**, v. 21, n. 16, p. 1595–1598, 2009.

NORIO, A. et al. Production of microfibrillated cellulose (MFC) -reinforced polylactic acid (PLA) nanocomposites from sheets obtained by a papermaking-like process. **Composites Science and Technology**, v. 69, n. 7-8, p. 1293–1297, 2009.

OKITA, Y.; SAITO, T.; ISOGAI, A. Entire surface oxidation of various cellulose microfibrils by TEMPO-mediated oxidation. **Biomacromolecules**, v. 11, n. 6, p. 1696–1700, 2010.

ORTS, W. J. et al. Application of cellulose microfibrils in polymer nanocomposites. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 13, n. 4, p. 301–306, 2005.

PEI, A. et al. Strong nanocomposite reinforcement effects in polyurethane elastomer with low volume fraction of cellulose nanocrystals. **Macromolecules**, v. 44, n. 11, p. 4422–4427, 2011.

RAO, M. et al. Preparation and characterization of a poly(methyl methacrylate) based composite bone cement containing poly(acrylate- co -silane) modified hydroxyapatite nanoparticles. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 40587, p. n/a–n/a, 2014.

REDDY, M. M. et al. Progress in Polymer Science Biobased plastics and bionanocomposites : Current status and future opportunities. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 10-11, p. 1653–1689, 2013.

ROSATO, D. V. (1982) An Overview of Composites, capítulo 1 em G. Lubin, **Handbook of Composites**, Van Nostrand Reinhold Company, New York, pp 1.

SAKURADA, I.; NUKUSHINA, Y.; ITO, T. Experimental determination of the elastic

modulus of crystalline regions in oriented polymers. **Journal of Polymer Science**, v. 57, n. 165, p. 651–660, 1962.

SAMIR, M. A. S. A. et al. Tangling effect in fibrillated cellulose reinforced nanocomposites. **Macromolecules**, v. 37, n. 11, p. 4313–4316, 2004.

SHEN, J. et al. **A review on use of fillers in cellulosic paper for functional applications**. Industrial and Engineering Chemistry Research. **Anais...**2011

SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 459–494, 2010.

SVAGAN, A. J.; SAMIR, M. A. S. A.; BERGLUND, L. A. Biomimetic foams of high mechanical performance based on nanostructured cell walls reinforced by native cellulose nanofibrils. **Advanced Materials**, v. 20, n. 7, p. 1263–1269, 2008.

TROVATTI, E. et al. Novel bacterial cellulose-acrylic resin nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 70, n. 7, p. 1148–1153, 2010.

YANG, J. et al. Revealing strong nanocomposite hydrogels reinforced by cellulose nanocrystals: Insight into morphologies and interactions. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, n. 24, p. 12960–12967, 2013.

ZENG, J. et al. Processing and properties of poly(methyl methacrylate)/carbon nanofiber composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 35, n. 3, p. 245–249, 2004a.

ZHANG, L. et al. Effect of cellulose nanofiber dimensions on sheet forming through filtration. **Cellulose**, v. 19, n. 2, p. 561–574, 2012.

ANEXO 1

Gráficos do módulo em função da temperatura e sua derivada $\tan \delta$ obtidos por DMA para matérias primas e painéis PMMA/polpa.