Marcus Vinicius de Souza Seixas

OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE A PARTIR DE BAGAÇO DE
CANA-DE-AÇÚCAR E INCORPORAÇÃO EM EVA

SÃO PAULO

2019

Marcus Vinicius de Souza Seixas

**OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE A PARTIR DE BAGAÇO DE
CANA-DE-AÇÚCAR E INCORPORAÇÃO EM EVA**

Tese apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para
obtenção de título de Doutor em Ciências

SÃO PAULO

2019

Marcus Vinicius de Souza Seixas

**OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE A PARTIR DE BAGAÇO DE
CANA-DE-AÇÚCAR E INCORPORAÇÃO EM EVA**

Tese apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para
obtenção de título de Doutor em Ciências

Área de concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Hélio Wiebeck

SÃO PAULO

2019

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.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Seixas, Marcus Vinicius

OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE A PARTIR DE BAGAÇO DE CANA-DE AÇÚCAR E INCORPORAÇÃO EM EVA / M. V. Seixas -- versão corr. -- São Paulo 2019.

132 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Nanocelulose 2.Polímeros 3.Sonicação 4.Bagaço de cana
5.Nanocompósitos I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

“Frequentemente é necessário ter mais
coragem para ousar fazer certo do que
temer fazer errado”

Abraham Lincoln

Dedicatória

A minha família e amigos

AGRADECIMENTOS

Ao meu pai, Odair Seixas e à minha mãe, Luci Ramalho de Souza, pela formação que me deram e que me foi e será fundamental durante todas as fases da minha vida.

À minha namorada Carolina Soares e minha irmã Nathália Carolina pelos momentos de humor, compreensão e incentivo que me deram durante todas as etapas deste trabalho.

Ao meu orientador, professor Dr. Hélio Wiebeck pela oportunidade que me foi dada, pelo tempo, paciência e orientação. À professora Dra. Esperidiana Augusta Barretos de Moura pelo direcionamento da pesquisa, disposição dos recursos do laboratório, incentivo, persistente ajuda pessoal e acadêmica em diversos aspectos durante todos esses anos.

Aos professores Vijaya Rangari (Tuskegee University), Rita Rodrigues (EEL-USP), Francisco Valenzuela (PMT-Poli) pela disposição dos equipamentos e recursos de seus respectivos laboratórios.

Aos meus amigos de laboratório do CQMA-IPEN, Julyana Santana, Suellen Signer, Pedro Reis, Aline Lodis, Renata Dorea, Danae Francisco, Mariana Matos, Daniel Valdebenito, Gustavo Farias, Alex Monteiro, Carlos Soares, Vinicius Lima, Luiz Komatsu, entre outros tantos companheiros de estudos, trabalhos e incentivos que me ajudaram a cumprir todas as etapas do doutorado, culminando neste trabalho.

Aos colaboradores, Eliosmar Gasparin (CQMA-IPEN), Maria Oliveira (CQMA-IPEN) Renê Oliveira (CCTM-IPEN), Djalma Dias (CTR-IPEN), Elisabeth Somessari (CTR-IPEN), Renato Contessotto (LCT-Poli), Veríssimo Santos (PMT-Poli), Adão Caetano (Med. USP), Alceu Silveira (IQ-USP) por todo o suporte e apoio técnico nas diversas análises realizadas.

À CAPES, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pela bolsa de doutorado concedida durante grande parte de meus estudos no doutorado, à Braskem S/A pela atenção e apoio no fornecimento de materiais para análises.

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

RESUMO

A proposta deste trabalho busca avaliar a obtenção da celulose a partir do bagaço de cana-de-açúcar, os meios de obtenção da nanocelulose a partir da celulose por ultrasonicação, bem como a análise das propriedades do nanocompósito EVA/nanocelulose por meio do estudo das propriedades físicas e químicas do nanocompósito e do EVA puro. Inicialmente foi obtida celulose a partir das fibras de bagaço de cana-de-açúcar por meio de métodos químicos de deslignificação e branqueamento. A hidrólise ácida permitiu a obtenção de nanoestruturas de celulose em meio aquoso e o método de sonicação em solução com água/DMF/etanol se mostrou eficiente para melhor controle do tamanho e dispersão das nanoestruturas de celulose. As nanoestruturas de celulose foram caracterizadas por espalhamento dinâmico de luz (DLS), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), difração de Raio X (DRX), análise termogravimétrica (TGA) e espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os resultados mostraram tamanho inferior à 100nm, cristalinidade superior à 70% e decomposição térmica se iniciando por volta de 185°C para as partículas de nanocelulose. Na segunda parte do trabalho foram processados filmes flexíveis de: EVA puro, EVA com 1% de nanocelulose e EVA com 3% de nanocelulose. Os filmes processados foram analisados por calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica, ensaio mecânico de resistência à tração e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os dados de resistência à tração e módulo Young exibiram um aumento dos valores de resistência dos compósitos de EVA/NC em relação ao EVA puro. O compósito EVA/NC não apresentou partículas aglomeradas. A ausência de aglomerados no compósito está relacionada ao reforço mecânico conferido ao material processado.

Palavras-chave: EVA, celulose, sonicação, nanocompósitos, nanocelulose.

ABSTRACT

The aim of this work is to evaluate the production of cellulose from sugarcane bagasse, the means of obtaining nanocellulose from cellulose by ultrasonication, as well as the analysis of the properties of the nanocomposite EVA/nanocellulose by studying the physical properties and chemical properties of nanocomposite and pure EVA. Initially, cellulose was obtained from the sugarcane bagasse fibers by means of chemical delignification and bleaching methods. The acid hydrolysis allowed to obtain cellulose nanoparticles in aqueous medium and the sonication method in water / DMF / ethanol solution proved efficient for better control of the size and dispersion of the cellulose nanoparticles. Cellulose nanoparticles were characterized by dynamic light scattering (DLS), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA) and infrared Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)). The results showed size less than 100nm, crystallinity greater than 70% and thermal decomposition starting at about 185°C for the nanocellulose particles. In the second part of the work, flexible films of: pure EVA, EVA with 1% of nanocellulose and EVA with 3% of nanocellulose were processed. The processed films were analyzed by differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis, mechanical tensile strength test and scanning electron microscopy (SEM). The tensile strength data and Young modulus showed an increase in the EVA/NC composite strength values over pure EVA. The EVA/NC composite showed no agglomerated particles. The absence of agglomerates in the composite is related to the mechanical reinforcement given to the processed material.

Keywords: EVA, cellulose, sonication, nanocomposites, nanocellulose.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Classificação dos Polímeros.....	30
Figura 2: Representação estrutural do copolímero de EVA.....	34
Figura 3: Produção de cana-de-açúcar por região	37
Figura 4: Produção de cana-de-açúcar por Unidade da Federação.	38
Figura 5: Representação estrutural da celulose.	41
Figura 6: Representação estrutural da lignina (a) e da hemicelulose (b).....	42
Figura 7: Partículas nanocristalinas de celulose	46
Figura 8: Esquema da hidrólise seletiva das fibrilas de celulose.	47
Figura 9: Esquema de uma extrusora.....	55
Figura 10: Rotação das roscas de acordo com o sentido: (a) contra-rotacional e (b) corrotacional	57
Figura 11: Pellets de EVA TN 2005.....	59
Figura 12: Bagaço de cana-de-açúcar cru.....	60
Figura 13: Reator de aço inoxidável AISI 316.....	61
Figura 14: Armazenamento do material após tratamento inicial do bagaço.....	62
Figura 15: Licor negro rico em lignina	63
Figura 16: (a) Agitador de peneiras; (b) material peneirado.....	64
Figura 17: Segunda deslignificação.....	64
Figura 18: (a) Etapas de branqueamento; (b) filtração à vácuo.....	65
Figura 19: Tecido não tecido utilizado nas filtragens e lavagens	66
Figura 20: (a) Celulose após primeira filtragem; (b) Celulose após término da filtragem e secagem	67
Figura 21: solução resultante após hidrólise ácida.	68
Figura 22: (a) Material após centrifugação, (b) Centrífuga utilizada. (Fonte: Autor).....	69
Figura 23: Fotografia do rotoevaporador utilizado neste trabalho.	69
Figura 24: (a) Sonificador; (b) Detalhe da ponteira do equipamento; (c) Amostra de material celulósico após tratamento por sonicação.....	70
Figura 25: Fotografia do liofilizador utilizado neste trabalho (a) e distribuição dos béqueres no liofilizador (b).	71
Figura 26: Solução de nanocelulose (a), nanocelulose após liofilização (b).	72

Figura 27: Fotografia do equipamento de DLS.....	73
Figura 28: Modelo do microscópio eletrônico de transmissão utilizado neste trabalho. (Fonte: Laboratório de Anatomia Patológica – Instituto do Coração HCFMUSP).....	74
Figura 29: Modelo do difratômetro de Raio X utilizado neste trabalho	76
Figura 30: Equipamento para análise de termogravimetria da marca Mettler-Toledo	77
Figura 31: Equipamento de análise de infravermelho com acessório de refletância atenuada total (ATR-FTIR).	78
Figura 32: Representação estrutural de IRGANOX 1010 (a) e IRGAFOS 168 (b).	79
Figura 33: Cera de polietileno de baixa densidade TANWAX POX500	80
Figura 34: Extrusora de rosca dupla, Haake Rheomex P332, utilizada na preparação das composições	80
Figura 35: Configuração da extrusora Haake Rheomex (a), (b) e granulador elétrico (c).	81
Figura 36: Matriz plana (a) e bobinadeira (b) usados para processamento dos filmes.....	82
Figura 37: Filmes processados: EVA (I), EVA com 1,0% de NC (II), EVA com 3,0% de NC (III).....	83
Figura 38: Equipamento de ensaio de tração INSTRON, modelo 5567.....	84
Figura 39: Equipamento da marca Philips modelo XL-30 MEV-FEG.	85
Figura 40: Equipamento para análise de DSC da Mettler Toledo.....	86
Figura 41: Branqueamento das fibras de celulose... ..	87
Figura 42: Amostra de material celulósico compactada e seca após branqueamento	88
Figura 43: Nanopartículas de celulose em meio aquoso.....	89
Figura 44: Nanopartículas de celulose após secagem por liofilização (a) e em estufa com circulação de ar à 45°C (b)	90
Figura 45: Curvas de distribuição do tamanho de NC dispersas em água. Erro! Indicador não definido.	
Figura 46: Histograma de distribuição do diâmetro médio das partículas de NC dispersas em água com desvio padrão	93
Figura 47: Distribuição do tamanho de NC dispersas em água/DMF/etanol.	94
Figura 48: Micrografia da nanocelulose obtida em MET: 6500 vezes de aumento antes da secagem. (Fonte: Autor).....	97
Figura 49: Micrografia da nanocelulose obtida em MET: 13000 vezes de aumento antes da secagem. (Fonte: Autor)	97

Figura 50: Micrografia da nanocelulose obtida em MET: 6500 vezes de aumento após liofilização e nova dispersão por tratamento ultrassônico. (Fonte: Autor)	98
Figura 51: Micrografia da nanocelulose obtida em MET: 13000 vezes de aumento após liofilização e nova dispersão por tratamento ultrassônico. (Fonte: Autor)	98
Figura 52: Suspensão contendo água/álcool etílico/nanocelulose preparada (I) e teste de birrefringência utilizando polaroides com agitação da solução (II).	100
Figura 53: Curvas obtidas por DRX.	101
Figura 54: Curvas de TG para as amostras de bagaço de cana-de-açúcar, celulose deslignificada (celulose 1), celulose pós-branqueamento (celulose 2) e nanocelulose	103
Figura 55: Espectros obtidos por FTIR para as amostras de bagaço de cana-de-açúcar, celulose deslignificada (celulose 1), celulose pós-branqueamento (celulose 2) e nanocelulose.	105
Figura 56: Ensaio de tração dos filmes de EVA, EVA/NC 1,0% e EVA/NC 3,0%.	107
Figura 57: Celulose obtida após deslignificação e branqueamento. Aumentos de 1000 vezes (a) e 10000 vezes (b).	109
Figura 58: Copolímero de EVA. Aumentos de 500 vezes (a) e 20000 vezes (b).	109
Figura 59: EVA/NC 1,0%. Aumentos de 500 vezes (a) e 20000 vezes (b).	110
Figura 60: EVA/NC 3,0%. Aumentos de 500 vezes (a) e 20000 vezes (b).	110
Figura 61: Curvas de DSC para as amostras de EVA, EVA/NC 1,0% e EVA/NC 3,0%. ...	112
Figura 62: Curvas termogravimétricas para as amostras de EVA, EVA/NC 1,0% e EVA/NC 3,0%	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação dos polímeros.	26
Tabela 2: Composição de diversas fontes de celulose.	39
Tabela 3: Influência da cristalinidade da celulose com o tempo de sonicação.	53
Tabela 4: Propriedades físicas e químicas do EVA TN 2005.	60
Tabela 5: Branqueamento das fibras de bagaço de cana.	66
Tabela 6: Formulação dos compósitos.	78
Tabela 7: Relação entre diâmetro médio das partículas e frequência na amostra analisada. ..	92
Tabela 8: Relação entre diâmetro médio das partículas e frequência na amostra analisada para diferentes tempos de tratamento ultrassônico	95
Tabela 9: Índice de cristalinidade para as amostras	102
Tabela 10: Resultado dos ensaios mecânicos para os filmes processados.	108
Tabela 11: Temperatura de fusão para as amostras: EVA, EVA/NC 1,0 % e EVA/NC 3,0 %	113
Tabela 12: Parâmetros de temperatura e perda de massa para o EVA puro e os compósitos EVA/NC.	114

LISTA DE SIGLAS

ABIPLAST	Associação Brasileira da Indústria do Plástico
ABS	Copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno
ATR	Refletância total atenuada
BET	Brünaer, Emmet e Teller (Método de área específica)
DLS	Espalhamento dinâmico de luz
DMF	Dimetilformamida
DRX	Difratometria de raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
EVA	Copolímero etileno-co-acetato de vinila
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy - Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)
HDPE	Polietileno de alta densidade
IV	Infravermelho
LDPE	Polietileno de baixa densidade
LLDPE	Polietileno linear de baixa densidade
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura

NC	Nanocelulose
SAN	poli (estireno-co-acrilonitrila)
PA	Poliamida
PA 6	Poliamida 6
PA 6.6	Poliamida 6.6
PC	Policarbonato
PE	Polietileno
PET	Polietileno tereftalato
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PTFE	Politetraflúoretileno
PU	Poliuretano
PVC	Policloreto de vinila
SAN	Estireno Acrilonitrilo
TCF	Totalmente livre de cloro
T _g	Temperatura de transição vítrea
TG	Termogravimetria
TGA	Análise termogravimetrica
TNT	Tecido não tecido
T _m	Temperatura de fusão cristalina
UV-Vis	Ultravioleta e visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	20
2. OBJETIVOS	23
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
3.1. POLÍMEROS	24
3.1.1. Classificação dos Polímeros	25
3.2. MATERIAIS POLIMÉRICOS PARA EMBALAGENS	31
3.2.1. Copolímero etileno-co-acetato de vinila (EVA)	33
3.3. FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS	35
3.3.1. Bagaço de cana-de-açúcar	36
3.3.2. Celulose	40
3.3.3. Nanoestruturas de celulose	45
3.3.4. Nanoestruturas de celulose em polímeros	48
3.4. SONICAÇÃO	50
3.5. PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS.....	54
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	59
4.1. MATERIAIS UTILIZADOS	59
4.1.1. EVA.....	59
4.1.2. Bagaço de cana-de-açúcar	60
4.2. MÉTODOS DE OBTENÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE CELULOSE	61
4.2.1. Tratamento do bagaço da cana-de-açúcar	61
4.2.2. Deslignificação.....	62
4.2.3. Branqueamento e filtração	65
4.2.4. Hidrólise ácida	67
4.2.5. Centrifugação	68
4.2.6. Rotoevaporação.....	69
4.2.7. Sonicação	70
4.2.8. Liofilização	70
4.2.9. Cálculo da Concentração e do Rendimento de nanocelulose	71

4.3. MÉTODO DE CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE CELULOSE	72
4.3.1. Espalhamento dinâmico de luz (DLS).....	72
4.3.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	73
4.3.3. Efeito de Birrefringência	74
4.3.4. Difração de Raio X (DRX)	75
4.3.5. Análise Termogravimétrica (TGA).....	76
4.3.6. Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	77
4.4. MÉTODO DE PROCESSAMENTO DOS FILMES DE EVA COM NANOPARTICULAS DE CELULOSE.....	78
4.5. MÉTODO DE CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE EVA COM NANOPARTÍCULAS DE CELULOSE.....	82
4.5.1. Ensaio mecânico de resistência à tração dos filmes	83
4.5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte Emissão de Campo (MEV-FEG) dos filmes	85
4.5.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) dos filmes	85
4.5.4. Análise Termogravimétrica (TGA) dos filmes	86
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	87
5.1. Deslignificação, branqueamento e filtração	87
5.2. Hidrólise ácida e secagem.	88
5.3. Espalhamento dinâmico de luz (DLS) sem tratamento ultrassônico	90
5.4. Espalhamento dinâmico de luz (DLS) com tratamento ultrassônico após secagem da nanocelulose	93
5.5. Cálculo da Concentração e do Rendimento de nanocelulose	96
5.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	96
5.7. Efeito de Birrefringência	100
5.8. Difractometria de Raio X (DRX)	100
5.9. Análise Termogravimétrica (TGA).....	103
5.10. Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	105
5.11. Ensaio Mecânico de resistência à tração para os filmes de EVA/NC.....	106
5.12. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os filmes de EVA/NC.....	108

5.13. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para os filmes de EVA/NC	111
5.14. Análise Termogravimétrica (TGA) para os filmes de EVA/NC	114
6. CONCLUSÕES	115
7. TRABALHOS FUTUROS	118
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119

1. INTRODUÇÃO

Tendo em vista a vasta biodiversidade encontrada em seu território, o Brasil dispõe de uma grande variedade de resíduos agrícolas e industriais cujo processamento desperta um grande interesse econômico e social. Dentre estes figuram os resíduos derivados de atividades tais como as indústrias de papel e celulose (sepilho, maravalhas e cascas), serrarias (serragem), usinas de açúcar e álcool (bagaço de cana-de-açúcar) e, de um modo geral, unidades de produção agrícola geradoras de resíduos de culturas como palha de cereais, de milho, de trigo, cascas de arroz e de aveia, dentre outros.

Um resíduo agrícola muito empregado nestes estudos é o bagaço de cana-de-açúcar, que ocupa um lugar de destaque em vários países, pela sua abundância, fácil acessibilidade e baixo custo, fatores que são realidade no Brasil. Como exemplo, a indústria brasileira de açúcar e álcool produziu, em 2017, aproximadamente 26 bilhões de litros de etanol a partir de 647 milhões de toneladas de cana-de-açúcar, gerando aproximadamente 186 milhões de toneladas de bagaço de cana-de-açúcar. Esse bagaço de cana é em grande parte utilizado como combustível na geração de calor para as usinas. Entretanto, a viabilização de novas tecnologias de utilização da biomassa poderá desviar parte desse bagaço para a produção de materiais de maior valor econômico bem como pela extração de celulose^[1].

A celulose é o polímero mais abundante na Terra, sendo sua estrutura predominante em plantas e em alguns animais marinho, podendo ainda ser sintetizada por alguns fungos e bactérias^[2,3]. O arranjo linear das unidades de glicose resulta em uma distribuição uniforme de grupos hidroxila, o que permite a ocorrência de fortes interações de hidrogênio, que estabilizam seus arranjos cristalinos resultando em um polímero rígido. A estrutura da unidade elementar da celulose apresenta três hidroxilas livres, conferindo um caráter predominantemente hidrofílico à celulose. Essas hidroxilas são também responsáveis por interações de hidrogênio intra e inter moleculares, influenciando diretamente as propriedades da fibra^[4].

A celulose em escala nanométrica (para ser considerada como tal, ao menos uma das dimensões precisa ter menos de 100 nanômetros, ou nm) pode ter formato de nanofibrilas ou nanocristais. As primeiras têm a forma de espaguete e são facilmente entrelaçáveis, destinadas preferencialmente ao reforço de embalagens plásticas. A nanocelulose é um polímero constituído por moléculas que apresentam maior cristalinidade e empacotamento da celulose sendo que sua obtenção é realizada a partir da celulose, que é o biopolímero mais abundante da terra e está presente na biomassa vegetal, portanto uma fonte renovável, contribuindo com a sustentabilidade e ainda sendo biodegradável.

O interesse e as pesquisas em relação à produção de nanocelulose vêm tendo grande destaque, já que se recomenda cada vez mais substituir os derivados de petróleo do mercado^[5]. Além disso, pode ser aplicada em diversos setores, tais como, produção de papel nanoestruturado, indústrias alimentícias, automotivas, produção de embalagens, cosméticos, alimentação animal, entre outros^[6].

Extraídos da celulose, matéria-prima da fabricação do papel, os nanocristais podem ter origem em madeira de reflorestamento, mas também em sobras de madeira, bagaço de cana, cascas de coco e de arroz, resíduos da produção de óleo de soja e de palma (dendê). Os nanocristais são de origem renovável, leves e biodegradáveis, levando vantagem sobre outros materiais sintéticos – muitas vezes originários de derivados de petróleo. São várias as potenciais aplicações: no reforço de materiais plásticos e de cimento, em sensores da indústria de petróleo e gás, em curativos especiais e próteses, em tintas, revestimentos, cosméticos e, com acréscimo de outras substâncias, na indústria eletroeletrônica. Não existem, por ora, produtos comerciais fabricados com os nanocristais: a ainda incipiente produção mundial desse material é destinada à pesquisas e desenvolvimento em novas aplicações^[7].

Uma das aplicações da nanocelulose encontrada é na melhoria das propriedades dos polímeros a partir da formação de nanocompósitos. Acredita-se que as partículas de nanocelulose na forma de nanofibras formem uma rede de percolação ao longo da matriz polimérica, possibilitado assim um significativo reforço nas propriedades termomecânicas, visco-elásticas e de barreira^[8]. Na

nanoescala surgem novos fenômenos que não aparecem na macroescala. Esta alteração de comportamento está relacionada com as forças naturais fundamentais que mudam de importância quando a escala é reduzida^[9].

Neste trabalho será utilizado bagaço de cana-de-açúcar que é um resíduo agrícola, que contém em sua composição a celulose capaz de produzir nanocelulose. Esse processo ocorrerá a partir de uma metodologia utilizando um tipo de pré-tratamento alcalino e hidrólise ácida em meio aquoso. Esse processo de obtenção é classificado como top-down obtendo-se nanoestruturas de celulose de diâmetro entre 5 e 70 nm e comprimento de 100 à 250nm. As nanoestruturas obtidos serão incorporados à matriz polimérica de EVA.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver um método de obtenção de nanoestruturas de celulose obtidas da fibra de bagaço de cana-de-açúcar por hidrólise ácida e sonicação bem como, analisar o comportamento das propriedades de filmes flexíveis de EVA após incorporação das nanopartículas de celulose obtidas das fibras de bagaço de cana-de-açúcar. O estudo busca identificar possíveis ganhos em propriedades mecânicas, físicas ou químicas do filme polimérico após incorporação das nanopartículas e nanofibras de celulose.

Para atingir o objetivo geral são propostos os seguintes objetivos específicos:

- branqueamento da celulose por processo totalmente livre de cloro;
- obtenção e caracterização das nanopartículas e nanofibras de celulose;
- incorporação das nanoestruturas na matriz polimérica evitando a formação de partículas aglomeradas;
- caracterização dos filmes de EVA/nanocelulose.

As informações obtidas desse estudo buscam facilitar futuras pesquisas para obtenção das nanopartículas e nanofibras de celulose bem como a incorporação destas nanoestruturas aos materiais poliméricos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão da literatura sobre a linha de pesquisa “Utilização de nanoestruturas de celulose em filmes poliméricos para embalagens” foi realizada com consulta a artigos em revistas científicas, livros didáticos, dissertações, teses, projetos e navegações pela internet, que abordam esse tema. A pesquisa concentrou-se em trabalhos e publicações direcionadas ao estudo dos materiais nanocompósitos, incorporação de nanopartículas em filmes poliméricos, obtenção de nanopartículas de celulose e aplicações da nanocelulose em filmes flexíveis poliméricos utilizados no segmento de embalagens para alimentos. Também foi foco da pesquisa o estudo dos métodos químicos e ultrasonicação para obtenção de nanoestruturas e os principais problemas a serem solucionados nesta área de pesquisa como compatibilidade e incorporação de nanocargas em matriz polimérica.

3.1. POLÍMEROS

Os materiais poliméricos não são novos, eles têm sido usados desde a antiguidade. Contudo, nessa época, somente eram usados materiais poliméricos naturais. A síntese artificial de materiais poliméricos é um processo que requer tecnologia sofisticada, pois envolve reações de química orgânica, ciência que só começou a ser dominada a partir da segunda metade do século XIX. Nessa época, começaram a surgir polímeros modificados a partir de materiais naturais e somente no início do século XX os processos de polimerização começaram a ser viabilizados, permitindo a síntese plena de polímeros a partir de seus meros. Tais processos vêm sendo aperfeiçoados desde então, colaborando para a obtenção de plásticos, borrachas e resinas cada vez mais sofisticadas e baratas, graças a uma engenharia molecular cada vez mais complexa^[10].

Com o desenvolvimento da indústria dos polímeros, muitos produtos que antigamente eram produzidos com materiais como por exemplo, o vidro, cerâmica e aço, hoje são substituídos por diversos tipos de polímeros que, devido à sua versatilidade, menor peso, maior facilidade de processamento, menor custo de produção, entre outros aspectos, cumprem de forma mais eficaz os requisitos

pretendidos para os produtos. Atualmente, existem mais de mil tipos de polímeros diferentes que são utilizados para os mais variados fins, como para a produção de fibras e novos materiais para a indústria têxtil, para a produção de materiais de construção civil com melhores desempenhos e menores custos que os materiais tradicionais, para a indústria dos transportes, da qual se destaca a indústria automobilística, na indústria farmacêutica, para a produção de embalagens, eletrodomésticos, etc^[11].

3.1.1. Classificação dos Polímeros

Polímeros são macromoléculas constituídas por monómeros que se repetem inúmeras vezes. Os polímeros podem ser agrupados segundo várias classificações (Tabela 1), nomeadamente: quanto à natureza da sua cadeia, quanto à ocorrência, à sua morfologia, às características tecnológicas, entre outras.

Tabela 1: Classificação dos polímeros.

Critério	Classificação
Origem	Naturais Artificiais Sintéticos
Número de meros	Homopolímero Copolímero
Método de Preparação	Polímeros de adição Polímeros de condensação Modificação de outro polímero
Estrutura química	Poli-hidrocarboneto Poliamida Poliéster etc
Encadeamento da cadeia polimérica	Sequência cabeça-cauda Sequência cabeça-cabeça, cauda-cauda
Configuração dos átomos	Sequência cis Sequência trans
Taticidade	Isotático Sindiotático Atático
Fusibilidade e/ou solubilidade	Termoplásticos Termorrígidos
Comportamento mecânico	Plásticos Borrachas ou Elastômeros Fibras

(MANO & MENDES, 2001; CALLISTER JR, 2002; CANEVAROLO JR, 2004)

No que diz respeito à natureza da cadeia dos polímeros, estes podem ser: de cadeia homogênea ou de cadeia heterogênea. Os de cadeia homogênea são aqueles em que o esqueleto da cadeia é apenas formado por átomos de carbono. Os de cadeia heterogênea são aqueles em que no esqueleto da cadeia possuem átomos diferentes de carbono^[12].

Em relação à sua ocorrência os polímeros podem ser classificados em naturais ou sintéticos. Os naturais são aqueles que já existem normalmente na natureza como a celulose, a borracha natural e o amido. A maioria dos polímeros sintéticos são compostos orgânicos, produzidos pelo homem por meio de reações de polimerização como por exemplo a poliamida, o poliuretano e o polietileno.

Em relação à sua morfologia os polímeros podem ser totalmente amorfos ou parcialmente cristalinos. Os polímeros amorfos são aqueles que não possuem capacidade de cristalização, neles existe uma completa desordem de moléculas. Os semi-cristalinos, geralmente denominados de polímeros cristalinos são constituídos por regiões cristalinas e regiões amorfas. Nas regiões cristalinas as cadeias moleculares estão perfeitamente ordenadas, formando um empacotamento regular, denominado cristalito. Geralmente os polímeros nunca são totalmente cristalinos. Como exemplo de um polímero deste tipo temos o PET^[13].

Segundo suas características tecnológicas os polímeros podem ser classificados em termoplásticos e termorrígidos. Os polímeros termoplásticos são caracterizados por possuir ligações químicas fracas (Van der Waals) entre as cadeias que, assim, podem ser facilmente rompidas com a introdução de energia. Dessa forma, quando aquecidos, suas ligações são quebradas permitindo uma maior facilidade para a movimentação de cadeias poliméricas umas em relação às outras. A capacidade das cadeias de fluir com a aplicação de temperatura garante a esses materiais sua característica fundamental: a de serem recicláveis. O comportamento desses polímeros frente à ação de solventes também pode ser explicado pelas ligações existentes entre as cadeias, e é possível porque as moléculas do solvente são capazes de romper essas ligações.

Os polímeros que, por aquecimento ou outra forma de tratamento, assumem estrutura tridimensional, reticulada, com ligações cruzadas tornando-se insolúveis

e infusíveis, são chamados termorrígidos. Pelo menos a última fase de produção deve ser feita simultaneamente com a modelagem do objeto desejado, pois uma vez prontos, esses polímeros não podem ser novamente amolecidos pelo calor. Ligações químicas primárias (covalentes) são responsáveis pelas ligações cruzadas entre cadeias, as quais somente são rompidas com a introdução de elevadas quantidades de energia que usualmente levam também ao rompimento das ligações que constituem as cadeias poliméricas, logo, são polímeros de reciclagem complicada.

De acordo com o comportamento mecânico os polímeros são divididos em três grupos: elastômeros, plásticos (rígidos e flexíveis), e fibras. Borracha, ou elastômero, é um material macromolecular que exibe elasticidade em longa faixa, à temperatura ambiente. A estrutura molecular é similar à do termorrígido mas, neste caso, há menor número de ligações entre as cadeias, o que previne o deslizamento de uma cadeia polimérica sobre a outra (o que resultaria em uma deformação permanente do material) mas permite sua movimentação, o que confere flexibilidade. Pela forma análoga aos termorrígidos, também são infusíveis, mas existem as borrachas termoplásticas, que são compostos de partículas de borracha em matriz termoplástica, tendo a característica de flexibilidade com a possibilidade de moldagem e reciclagem.

O termo plástico vem do grego, e significa “adequado à moldagem”. Plásticos são materiais que contém, como componente principal, um polímero orgânico sintético e, embora sólidos à temperatura ambiente em seu estado final, em alguns estágios a do seu processamento, tornam-se fluídos e possíveis de serem moldados, por ação isolada ou conjunta de calor e pressão. Esse ingrediente polimérico é chamado de resina sintética. Plásticos rígidos são os que à temperatura ambiente suportam um alto grau de tensão, isto é, são resistentes quando se tenta puxá-los ou esticá-los, mas, ao contrário dos flexíveis, não experimentam muita deformação antes de se romperem. Os polímeros flexíveis não resistem tanto à deformação quanto os rígidos e por isso são mais resistentes à ruptura. A diferença básica entre eles é que para romper um plástico rígido se faz necessária muita tensão, mas não muita energia (são plásticos rígidos mas frágeis), ao passo que os polímeros flexíveis, apesar de sofrerem ruptura a uma

tensão menor, absorvem mais energia - que é dissipada com sua deformação - precisando então, de mais energia que os plásticos rígidos para serem rompidos (são plásticos menos rígidos e menos frágeis) ^[14].

A fibra é um material que tem uma elevada razão entre o comprimento e as dimensões laterais, e é composta principalmente de macromoléculas lineares, orientadas longitudinalmente. Possui uma resistência à tração, somente na direção em que estão orientadas, mas apresentam uma resistência à compressão muito baixa, ou seja, são fracas quando amassadas ou comprimidas^[15].

Assim como os metais, os polímeros também podem ser ordenados em forma de uma pirâmide, essa classificação não é exaustiva e é realizada de acordo com as propriedades dos polímeros^[16]. Essa pirâmide, pode ser dividida em 4 grandes grupos, os polímeros (da base até o topo) podem ser classificados em: polímeros *commodities* ou de uso geral, polímeros para usos específicos também chamados de plásticos de engenharia, polímeros de alto desempenho ou de especialidades, e um quarto grupo no qual se enquadram os polímeros de ultra desempenho conforme Figura 1.

Figura 1: Classificação dos Polímeros.

(Fonte: J.A.Sant'Anna e H.Wiebeck 2006)

Os diferentes polímeros distinguem-se entre si pela escala de produção, nível de consumo, grau de diferenciação e, conseqüentemente, valor agregado. Polímeros tipo *commodities* são aqueles produzidos em grande escala, com baixo valor agregado, não apresentam diferenciação, são utilizados para finalidades gerais e são consumidos em grandes quantidades. Os polímeros para usos específicos são, também, produzidos em grande escala, porém em nível mais baixo do que os *commodities*. Entretanto, os polímeros para usos específicos apresentam desempenhos um tanto quanto diferenciados e propriedades que os fazem ser ideais para determinadas aplicações.

Polímeros de especialidades são aqueles que apresentam alto desempenho, são produtos específicos, com propriedades bem definidas e incomuns, tem alto valor agregado e são produzidos em escalas de pequeno porte. Por fim, os polímeros de ultra desempenho ocupam o topo da pirâmide, possuem propriedades

superiores aos demais polímeros, inclusive aos polímeros de alto desempenho, valor agregado bastante alto, elevado conteúdo tecnológico, diferenciação, e são produzidos em escala de menor porte em relação aos polímeros de alto desempenho.

Essa divisão é adequada para fins didáticos, mas o que se vê é uma zona de transição entre essas categorias, principalmente no que se refere à parte mais baixa da pirâmide. Em termos de propriedades, esses materiais têm às vezes desempenho semelhante, embora os seus custos possam ser bastante diferentes, o que faz com que sejam posicionados mais para cima ou mais para baixo nessa escala. Nessa pirâmide, como há diferenças estruturais e de propriedades entre os polímeros, a divisão entre amorfos e semicristalinos torna-se bastante interessante facilitando também a visualização^[17].

3.2. MATERIAIS POLIMÉRICOS PARA EMBALAGENS

A conservação dos alimentos tem sido uma preocupação da humanidade de longa data. Com o passar do tempo se tornou evidente que o uso de algum tipo de embalagem poderia conservar os alimentos por um tempo maior^[18]. A embalagem protege os alimentos contra qualquer tipo de dano seja ele de natureza química, física ou microbiológica, desde o acondicionamento até o consumo final, a fim de assegurar a manutenção de suas próprias características por um período de tempo mais longo, após seu processamento. Deste modo, as embalagens devem evitar alterações das características sensoriais como: sabor, textura, doçura, aceitação global, aroma como também deterioração física, química e microbiológica do produto, além de satisfazer as necessidades de marketing tanto da empresa como também do consumidor, custo, disponibilidade entre outros. Onde o tipo de embalagem no qual o produto é acondicionado pode influenciar na sua vida útil^[19].

As embalagens apresentam uma ampla variedade de formas e materiais e fazem parte do nosso cotidiano. Em tempos onde o consumo é alto, a competitividade é algo em que as empresas se deparam frequentemente, portanto criar e inovar são soluções fundamentais para se destacar nesse mercado. A inovação está envolvida, na maioria das vezes à resistência mecânica, associada

com propriedades de barreira a gases e aromas, além de novos sistemas de fechamento, garantindo maior segurança e praticidade para o consumidor^[20].

O plástico é o material mais utilizado pelos produtores de embalagens para o setor alimentício. Estas embalagens podem estar na forma de sacolas, garrafas, caixas e filmes. Os filmes especiais e as embalagens plásticas laminadas (com as suas propriedades de barreira a gases, a vapor d'água, a aromas ou à luz, e grande flexibilidade) estão cada vez mais presentes nos supermercados, por atenderem às exigências dos consumidores quanto ao acondicionamento e apresentação dos alimentos^[21].

As embalagens plásticas flexíveis são embalagens cujos formatos dependem da física do produto acondicionado em seu interior, são feitas de filmes plásticos finos e flexíveis e tem a capacidade de “embalar e selar” os produtos hermeticamente por meio de máquinas de envase especiais. Os materiais flexíveis devem ter propriedades mecânicas especiais, tendo a característica de selagem por pressão fria ou quente, protegendo os produtos de agentes internos e externos. Assim, estes materiais se destacam pela flexibilidade que oferecem ao dimensionamento de suas propriedades e pela relação otimizada de massa de embalagem/quantidade de produto acondicionado.

As embalagens plásticas flexíveis podem ser: monocamadas, embalagens de um só tipo de material impresso ou não; multicamadas, são embalagens compostas por dois ou mais tipos de materiais para aproveitar as características de cada um. As embalagens multicamadas têm por objetivo a integração de propriedades de diferentes materiais termoplásticos em uma única embalagem, de modo a atender as exigências de conservação, de proteção, visual e custo do produto acondicionado, entre outras, como as propriedades relativas a selabilidade, termoformabilidade e printabilidade.

As embalagens multicamadas têm encontrado excelente mercado na indústria de carnes e derivados em razão da sua potencialidade de conjugar propriedades ou opacidade, resistência mecânica, rigidez ou flexibilidade, como também barreira contra gases e contra a umidade. A composição das camadas varia de acordo com o tipo de produto a ser embalado, necessidade de barreira e custo do material, bem como, das combinações de propriedades e do nível de

eficiência desejados. O crescimento do uso de multicamadas na indústria de carnes é consequência também da possibilidade de se produzir embalagens eficientes com o mínimo de material e com o mais baixo peso possível^[22-25].

De acordo com a Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST) os polímeros mais consumidos atualmente são: Poli(etileno tereftalato) (PET); Polietileno de alta densidade (HDPE); Poli(cloreto de vinila) (PVC); Polietileno de baixa densidade (HDPE/PELBD); Polipropileno (PP); Poliestireno (PS); Acrilonitrilaestireno/resina (ABS/SAN); Espuma Vinílica Acetinada (EVA). Além das citadas, as Poliamidas (PA), os Policarbonatos (PC), os Poliuretanos, (PU, TPU, PUR), os Fluoropolímeros (PTFE) são produzidos em menor escala devido ao seu alto custo e aplicações específicas^[26].

3.2.1. Copolímero etileno-co-acetato de vinila (EVA)

O polímero EVA é um copolímero de etileno e acetato de vinila cuja composição pode variar de uns poucos por cento de acetato até cerca de 50%. De acordo com esta proporção, as propriedades variam de um termoplástico muito semelhante ao polietileno de baixa densidade até um elastômero. Os segmentos de etileno são semicristalinos, enquanto os que contêm os grupos acetato constituem a fase amorfa. O poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA), cuja representação estrutural é mostrada na Figura 2, é um material muito interessante com excelente resistência ao ozônio e à ação de intempéries, boa tenacidade a baixas temperaturas, e boas propriedades mecânicas¹. Outras propriedades específicas, tais como cristalinidade e flexibilidade, são também alcançadas variando-se a quantidade de acetato de vinila no copolímero. Devido à flexibilidade e baixo custo, este copolímero vem sendo bastante utilizado na fabricação de vários artefatos^[27].

Figura 2: Representação estrutural do copolímero de EVA.

(Fonte: Moreira & Soares, 2003)

Nestes copolímeros a redução do teor de acetato de vinila acarreta aumento da cristalinidade e, com consequência, do módulo de rigidez, das temperaturas de amolecimento e de fusão e a diminuição da temperatura de fragilidade. É dito um termoplástico plastômero, ou seja, escoia irreversivelmente quando se aplica uma tensão cisalhante, pois não possui reticulação. O EVA se solubiliza nas frações saturadas devido a sua natureza alifática em virtude da existência de sequências etilênicas de elevado peso molecular, modificando o escoamento do material^[28].

Em relação a sua utilização, copolímero etileno-co-acetato de vinila (EVA) além de serem utilizados como excelentes modificadores de ligantes asfálticos têm um vasto alcance de aplicações industriais: calçados, mangueiras, adesivos hot-melt, brinquedos, isolante elétrico, proteção contra a corrosão, indústria automotiva (colagem de faróis, base de carpete), medicina (produção de bolsas de soro), embalagens de absorventes. Contudo é para a confecção de artigos esportivos (solados para calçados leves e resistentes), bem como outras modalidades como calçados femininos, palmilhas, expandidos e artefatos de uso geral, que a maior parte do EVA é consumida no país. Em geral, o EVA é utilizado com o objetivo de melhorar a resistência mecânica, a processabilidade, a resistência ao impacto e as propriedades de isolamento e transparência. Além disso, os grupos ésteres presentes na estrutura do EVA, proporcionam uma melhor miscibilidade com cargas inorgânicas^[29].

O EVA é um polímero de aplicação restrita em embalagens flexíveis, pois tem alta tendência ao bloqueio e atrito, o que dificulta sua maquinabilidade. O EVA solda com maior facilidade quando comparado ao PE, é geralmente mais

transparente, sendo mais indicado para embalagens que necessitam alto grau de estiramento e encolhimento. Devido às propriedades de adesão e de selagem é utilizado como revestimento ou como camada interna em estruturas coextrusadas^[30,31].

3.3. FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS

Lignocelulósicos são materiais fibrosos que formam matrizes complexas constituídas de celulose, um rígido polímero de glicose, hemiceluloses, pectinas e outras gomas, como o bagaço de cana e de cevada, pele de cebola, pele de amendoim e casca de arroz^[32]. Adicionalmente, essa matriz é impregnada com lignina, a qual pode ser considerada como uma cobertura de resina plástica. Os materiais lignocelulósicos são encontrados na biomassa vegetal, termo usualmente empregado para designar matéria orgânica produzida, tanto pelas espécies vegetais, como por seus resíduos^[33].

As fibras lignocelulósicas são excelentes matérias-primas para a química de polímeros e compósitos, o que pode ser comprovado pelo elevado número de patentes nacionais e internacionais e o elevado número de produtos já comercializados. A utilização das fibras lignocelulósicas como reforço em materiais poliméricos é uma atividade econômica em franco desenvolvimento, com conhecimento científico e tecnológico parcialmente transferido ao setor produtivo. Mas, o que vem merecendo mais atenção da comunidade científica é a intensificação da utilização de fibras lignocelulósicas para o desenvolvimento de polímeros e compósitos que aproveitem, em sua totalidade, as características únicas das várias matrizes lignocelulósicas existentes^[34].

A elevada disponibilidade de fibras lignocelulósicas, somada à necessidade de uma fonte renovável para a produção de polímeros, abre uma grande oportunidade para avanços tecnológicos que agreguem valor aos produtos da agroindústria e, ao mesmo tempo, atuem na fixação de carbono na natureza. Isso implica auxiliar na redução da emissão de CO₂ na atmosfera durante o ciclo de produção, processamento e utilização de produtos da agroindústria, aumentando o potencial econômico do agronegócio em virtude da possibilidade de comércio de

créditos de carbono para a cadeia produtiva, que surgiu em consequência do mecanismo de desenvolvimento limpo previsto no Protocolo de Kyoto^[35].

O campo de emprego das fibras naturais é bastante amplo, abrangendo desde as aplicações clássicas na indústria têxtil até o reforço de matrizes poliméricas termoplásticas e termofixas. Recentemente, a utilização de fibras naturais como materiais absorventes de metais pesados no tratamento de resíduos industriais tem sido apresentada como uma alternativa de uso para as fibras naturais^[36-42]. Por razões técnicas e comerciais, também, a indústria automotiva começou a usar compósitos com fibras vegetais, sendo esta uma tendência mundial. Há alguns anos, várias empresas do segmento automotivo têm aplicado diferentes fibras na produção de seus carros, estando entre as mais utilizadas as fibras de sisal, coco, juta e carauá^[43]. As fibras vegetais aparecem, então, como uma valiosa alternativa às fibras inorgânicas.

As vantagens da utilização das fibras naturais em detrimento às fibras sintéticas vão além da melhoria nas propriedades físicas. Sua utilização gera um maior número de empregos em áreas de baixo índice de desenvolvimento humano como, por exemplo, na região do semiárido da Bahia, região que possui condições adequadas para a produção de sisal, cultura na qual o Brasil é um dos líderes mundiais de produção^[34].

O estudo dos processos de fracionamento das fibras se faz necessário por possibilitar a utilização dos componentes estruturais isolados das fibras vegetais em aplicações específicas^[44,45]. A separação das fibras naturais em seus constituintes principais pode ser realizada por vários métodos, os quais exploram as diferenças químicas e estruturais entre os componentes^[46,47].

3.3.1. Bagaço de cana-de-açúcar

O Brasil é maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, seguido por Índia e Austrália. Planta-se cana, principalmente, no Centro-Sul e no Norte-Nordeste do país, o que permite dois períodos de safra no ano conforme Figura 3. A produção de cana-de-açúcar no Brasil tem crescido nos últimos anos, atingindo na safra 2015/2016 um valor de 665,89 milhões de toneladas e estimativa de 684,77

milhões de toneladas para a safra 2016/2017, segundo a Companhia Nacional de Abastecimento.

Figura 3: Produção de cana-de-açúcar por região

(Fonte: Conab)

A estimativa é que a produção do país tenha um incremento de 3,8% em relação à safra passada. O aumento não será maior em razão da produtividade nos canaviais de São Paulo, maior estado produtor, que se recuperam de um impacto hídrico da safra passada conforme Figura 4. Os canaviais do Nordeste foram novamente impactados pela restrição hídrica na região.

Figura 4: Produção de cana-de-açúcar por Unidade da Federação.

(Fonte: Conab)

Nesta safra o aumento de produção é uma característica apenas da Região Centro-Sul. A recuperação da produtividade (aumento de 4,7%) reflete numa expectativa de aumento de produção (4,9%), além do leve aumento na área plantada (0,3%).

Na Região Norte/Nordeste a cultura da cana-de-açúcar na safra 2015/16 foi impactada novamente pela restrição hídrica, assim como em duas safras anteriores (2012/13 e 2013/14) e deve ter um decréscimo na produtividade da atual safra de 4,6%, além da redução na área plantada (2,9%), o que reflete numa redução de produção de 7,4% em relação à safra 2014/15^[48].

O bagaço de cana-de-açúcar é um material lignocelulósico fibroso que se obtém após a moagem da cana-de-açúcar. É formado por um conjunto de fragmentos bastante heretogêneo com dimensões que oscilam de 1 a 25mm. A granulometria do bagaço depende do trabalho de moagem e da variedade da cana. Do ponto de vista físico, o bagaço industrial é constituído por cerca de 50% de

umidade, 45% de estruturas fibrilares e 5% de extrativos e componentes inorgânicos como mostra a Tabela 2. Esta fração de estruturas fibrilares é composta por 55% a 60% de fibras (células fibrilares), 30 a 35% de medula (células de parênquima) e 10 a 15% de outros componentes^[49].

Tabela 2: Composição de diversas fontes de celulose.

Fonte	Composição (%)			
	Celulose	Hemi celulose	Lignina	Extrativos
Bagaço de cana-de-açúcar	40	30	20	10
Algodão	95	2	0,9	0,4
Sisal	77,6	4-8	13,1	1,8
Rami	76,2	16,7	0,7	6,4
Juta	71,5	13,6	13,1	1,8
Linho (macerada)	71,2	20,6	2,2	6,0
Madeiras duras	43-47	25-35	16-24	2-8
Madeiras macias	40-44	25-29	25-31	1-5
Palha de trigo	30	50	15	5

(Fonte: Heinze; Liebert. 2001).

O bagaço de cana-de-açúcar é, sem dúvida, o resíduo agroindustrial obtido em maior quantidade no Brasil, aproximadamente 290Kgs por tonelada moída. Estima-se que a cada ano sejam produzidos de 5 a 12 milhões de toneladas desse material, correspondendo a cerca de 30% do total moído^[50].

A cultura da cana-de-açúcar apresenta grande importância no agronegócio brasileiro, representando a indústria sucroalcooleira cerca de 2% das exportações

nacionais, além de reunir 6% dos empregos agroindustriais brasileiros e contribuir de maneira efetiva para o crescimento do mercado interno de bens de consumo^[51].

Além disso, a cultura da cana-de-açúcar é de grande versatilidade, sendo utilizada desde a forma mais simples como ração animal, até a mais nobre como o açúcar. Na cana nada se perde: do caldo obtêm-se o açúcar, a cachaça, o álcool, a rapadura e outros; do bagaço, o papel, a ração, o adubo ou o combustível; das folhas a cobertura morta ou ração animal. Assim, a agroindústria da cana-de-açúcar, direciona-se a integrar os sistemas de produção alimentar, não alimentar e energético, envolvendo atividades agrícolas e industriais, e ainda atua com vantagens comparativas em relação às outras matérias-primas, pelo fato de ser intensiva em mão-de-obra e o Brasil ter os menores custos de produção do mundo^[52-53].

A relevância da cana-de-açúcar no agronegócio brasileiro é indiscutível e apesar do Brasil destacar-se no cenário internacional por toda sua tecnologia já empregada nas diferentes etapas de produção, a pesquisa científica ainda tem muito a contribuir para a maximização do processo produtivo, desde a lavoura até a indústria^[54].

3.3.2. Celulose

É um polímero linear de glicose de alta massa molecular, insolúvel em água, sendo o principal componente, da parede celular da biomassa vegetal. Como celulose, o amido é também um polímero de glicose. Entretanto, no amido são encontradas somente ligações α 1,4 residindo neste fato, a grande diferença entre esses dois polímeros de glicose^[55].

A celulose, Figura 5, é o material orgânico mais abundante na terra, com uma produção anual de mais de 50 bilhões de toneladas. A unidade repetitiva da celulose é composta por duas moléculas de glicose eterificadas por ligações β -1,4-glicosídicas. Esta unidade repetitiva, conhecida como celobiose, contém seis grupos hidroxila que estabelecem interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermolecular. Devido a essas ligações de hidrogênio há uma forte tendência de a

celulose formar cristais que a tornam completamente insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos^[56].

Figura 5: Representação estrutural da celulose.

Fonte: Carpi, Anthony. **Carbohydrates** 2003

O número de unidades de glicose na molécula de celulose varia entre 15 a 15.000, apresentando um valor médio da ordem de 3.000 unidades. Uma molécula de celulose pode ter áreas com configuração ordenada, rígida e inflexível em sua estrutura (celulose cristalina) e outras áreas de estruturas flexíveis (celulose amorfa). Essas diferenças são responsáveis por algumas variações de comportamento físico, que podem ser observadas, em uma molécula de celulose. Por exemplo, absorção de água e inchamento de uma molécula de celulose é limitada as regiões amorfas da molécula. A forte rede de ligações de hidrogênio das regiões cristalinas impede a ocorrência do processo de inchamento nessas áreas. A celulose, quando separada dos outros constituintes do material lignocelulósico, apresenta uma grande reatividade governada pela sua estrutura química e física^[57].

A nanopartícula de celulose é muito resistente e apresenta propriedades muito superiores em comparação à fibra lignocelulósica, em virtude de seu alto grau de cristalinidade. Ele atua como reforço nesse nanocompósito natural, com a lignina e hemicelulose atuando como matriz.

A celulose é formada pela repetição de duas moléculas de anidroglicose, que são unidas por ligações de hidrogênio. Essa estrutura forma uma rede tridimensional com domínios amorfos e cristalinos^[58].

O grau de cristalinidade da celulose varia de acordo com sua origem e processamento. A celulose de algodão possui cadeias mais ordenadas, apresentando cristalinidade de aproximadamente 70%, enquanto a celulose de árvores apresenta índice de cristalinidade ao redor de 40%^[59].

A obtenção de celulose, a partir dos mais diversos tipos de matrizes lignocelulósicas, envolve uma série de processos que têm como principal objetivo o isolamento das fibras de celulose. Isto é realizado por meio do desmembramento do complexo lignina-celulose-poliose por técnicas de pré-tratamento e deslignificação sem a destruição das fibrilas celulósicas, método esse usualmente conhecido por polpação. Na polpação, a lignina e a hemicelulose são seletivamente removidas da fibra por métodos térmicos, químicos, físicos, biológicos ou por combinações destes, dependendo do grau de separação requerido e do fim a que se destina o processo^[58].

A parede celular do material lignocelulósico é composta basicamente de celulose, lignina e hemicelulose. A celulose se apresenta a nível microscópico em forma de fibrilas que são unidas pela matriz de lignina e hemicelulose conforme Figuras 6a e 6b ^[59]. Esse “compósito” forma camadas que se diferenciam pela orientação fibrilar.

Figura 6: Representação estrutural da lignina (a) e da hemicelulose (b).

(Fonte: Sajith S, Priji P, Sreedevi S and Benjamin S).

Durante o processo de isolamento da celulose, as camadas externas e internas são removidas, restando apenas a camada S2 que tem a orientação quase paralela ao eixo da fibra^[60].

O processo de produção de polpa celulósica mais difundido é o processo químico *Kraft*, que envolve o cozimento da matéria-prima com uma solução contendo hidróxido e sulfeto de sódio, utilizando temperaturas em torno de 160°C. Este processo possibilita a remoção de grande parte da lignina presente na matriz lignocelulósica, principalmente por meio das reações de clivagens das ligações α -aril éter e β -aril éter feitas pelos ânions hidróxido e hidroxissulfeto que clivam a macromolécula de lignina em fragmentos menores e solúveis nos meios aquoso e alcalino. Em geral, as polpas de celulose resultantes da polpação apresentam coloração escura, sendo necessária a utilização de processos de branqueamento para atingir maiores níveis de alvura, sem que haja perda das propriedades físico-mecânicas da polpa de celulose^[61].

Os processos convencionais de branqueamento de polpas celulósicas envolvem a utilização de reagentes químicos à base de cloro (cloro, dióxido de cloro, hipoclorito de sódio), geralmente em uma série de etapas, dependendo do grau de alvura desejado. Esses processos apresentam o grande inconveniente da formação de compostos organoclorados, especialmente dioxinas e furanos, de toxidez elevada^[62-64]. O grande volume de água utilizado nos processos de branqueamento e o descarte dessas águas residuárias contendo organoclorados constituem um dos mais sérios problemas ambientais do setor de celulose e papel.

Legislações ambientais mais severas e demandas crescentes do mercado por polpas branqueadas sem compostos à base de cloro têm levado à busca de processos alternativos de branqueamento. Por isso, novos reagentes têm sido estudados e o uso de cloro drasticamente reduzido. Seqüências de branqueamento totalmente livres de cloro molecular (Elemental Chlorine Free, ECF) estão sendo desenvolvidas e utilizadas amplamente na indústria de polpa. Seqüências totalmente livres de cloro (Totally Chlorine-Free, TCF) também têm sido desenvolvidas, mas ainda encontram aplicação limitada^[65].

Seqüências de branqueamento para polpas ECF ou TCF se tornaram tecnologias básicas para o branqueamento de celulose. Atualmente a combinação

do Peróxido de Hidrogênio e dióxido de cloro se tornou a maneira mais eficiente de branquear polpas ECF, e Peróxido de Hidrogênio com oxigênio e ozônio a mais eficiente em polpas TCF^[66].

A obtenção de polpas branqueadas e com alto nível de deslignificação pode ser obtida por processos TCF, que utilizam fortes agentes oxidantes e produzem um impacto ambiental menor, se comparado às sequências com cloro. Os perácidos, especialmente o ácido peracético e o ácido permonossulfúrico (Ácido de Caro), são atualmente considerados ótimos substitutos para os reagentes clorados, por serem espécies altamente oxidantes e por apresentarem vantagens sobre outros reagentes não clorados, tais como peróxido de hidrogênio e ozônio^[34]. Estes reagentes permitem a produção de polpas de celulose de maior resistência e maiores índices de deslignificação, promovendo assim menores reversões de alvura após o branqueamento e diminuindo a degradação da celulose ^[67-69]. Além disso, perácidos têm sido empregados com sucesso em sequências de deslignificação-branqueamento de alto rendimento junto a tratamento alcalino, especialmente com NaOH, KOH ou NH₄OH^[70-72].

A utilização do peróxido de hidrogênio nos estágios de extração alcalina é um recurso simples e eficiente para melhorar o branqueamento de polpas Kraft pelos processos convencionais^[57]. Com essa técnica, pode-se omitir um estágio de branqueamento na produção de polpas de altas alvuras^[73,74].

A aplicação do peróxido de hidrogênio nas extrações alcalinas pode reduzir a coloração do efluente industrial e aumentar a flexibilidade na instalação do branqueamento, permitindo suportar variações na qualidade da madeira, irregularidades temporárias no cozimento e restrições no suprimento de hipoclorito ou dióxido de cloro.

O pH ideal para o branqueamento com peróxido de hidrogênio está em torno 10,5. A extração alcalina é, portanto, o estágio ideal para a utilização do peróxido de hidrogênio, uma vez que o pH da extração é semelhante ao requerido pelo estágio de peroxidação. O peróxido de hidrogênio não precisa ser estabilizado na extração alcalina do branqueamento de polpa Kraft, que contém, geralmente, poucas impurezas metálicas. Além disso, os estágios que antecedem as extrações

alcalinas geralmente são ácidos, o que tende a diminuir o conteúdo de metais pesados no sistema de branqueamento^[75].

3.3.3. Nanoestruturas de celulose

As nanopartículas são utilizadas como termo geral para vários dos tipos de partículas que têm pelo menos uma dimensão em nanoescala, ordem de nanômetros. Há três tipos principais de partículas à base de celulose:

- microfibras de celulose
- nanofibras de celulose
- nanocristais de celulose ou nanowhiskers de celulose.

Este último termo é utilizado, devido ao formato de “whiskers” que as nanoestruturas de celulose possuem, se tratando, do mesmo tipo de partículas^[76]. O interesse em isolar nanoestruturas (nanocristais e/ou nanofibras) de celulose se deve à baixa densidade, o fato de ser um produto renovável, biodegradável, possui superfície reativa, elevada área superficial para contato com matrizes na formulação de nanocompósitos. Porém algumas desvantagens, tais como, absorção de umidade, incompatibilidade com muitas matrizes poliméricas e limitada temperatura de processamento, necessitam ser contornadas^[77-80].

A nano-arquitetura da celulose permite o isolamento de nanopartículas e nano-fibras conforme Figura 7. Devido à presença inicial de constituintes em escala nano nos materiais celulósicos, é possível isolá-los por métodos relativamente simples. Nos últimos anos, muitas pesquisas têm sido realizadas com objetivo de obtenção da nanocelulose a partir da celulose. Vários caminhos para obtenção de nanocelulose tem sido propostos^[81].

Figura 7: Partículas nanocristalinas de celulose.

(Fonte: loelovich 2008).

As regiões amorfas surgem como imperfeições nas microfibrilas de celulose. A razão e as dimensões dos domínios cristalinos e amorfos presentes dependem da origem biológica do material lignocelulósico. As fibrilas de celulose podem ser clivadas transversalmente quando submetidas à hidrólise em meio ácido resultando em pequenos monocristais, partículas altamente cristalinas, que geralmente são denominados de celulose microcristalina ou cristalitos de celulose^[82].

Sob condições controladas, a hidrólise consiste na destruição das regiões amorfas ao redor e entre as microfibrilas de celulose, enquanto os segmentos cristalinos continuam intactos, pois a cinética da hidrólise da região amorfa é mais rápida do que da região cristalina, em virtude da maior permeabilidade da região amorfa^[74]. Na Figura 8 é mostrado um esquema da hidrólise seletiva das fibrilas de celulose que resulta na formação dos nanocristais de celulose.

Figura 8: Esquema da hidrólise seletiva das fibrilas de celulose.

(Fonte: Silva R., Shirani K., Haraguchi, Edvani C., Rubira. A.F. 2009)

O tratamento ácido, diminuição ácida ou simplesmente hidrólise ácida, é utilizado para quebrar as microfibras em nanocristais. Os íons hidrônio atacam as regiões amorfas das nanofibras, de menor densidade e maior área de contato devido a desorganização das nanofibras causando uma clivagem hidrolítica das ligações glicosídicas, liberando a região cristalina. O ácido sulfúrico é comumente utilizado, pois gera uma solução coloidal estável, provocada pela repulsão eletrostática entre os nanocristais, causada pela carga superficial negativa obtida da substituição dos grupos hidroxila por grupos sulfatos, após hidrólise. Já foi reportado que a utilização de ácido clorídrico não provoca o mesmo efeito, isto é, carregar a superfície dos nanocristais. Com ácido sulfúrico os nanocristais não precipitam nem floculam. Fatores como o ácido utilizado, a concentração do ácido, tempo de hidrólise e temperatura podem determinar o tamanho dos nanocristais, o rendimento e a qualidade da solução dos nanocristais^[83-85].

A combinação de hidrólise ácida e desintegração à alta pressão permite o isolamento de partículas nanocristalinas^[86]. A nanocelulose apresenta diâmetros menores que 100 nm, gerados pela remoção da parte amorfa das cadeias

celulósicas por hidrólise com ácido forte, seguida da desagregação das partículas por ultrassom. Sua estrutura, em geral, aparenta forma de agulhas ou bastões. A cristalinidade e o tamanho dos cristais dependem da fonte^[72]. Nanocelulose de línter e celulose microcristalina comercial possuem comprimentos de 100 a 300 nm, enquanto a celulose de algas pode chegar a alguns micrômetros de comprimento. A funcionalidade da superfície também depende do ácido mineral utilizado na hidrólise: partículas obtidas com HCl exibem uma menor carga negativa do que as preparadas com H₂SO₄, que produz soluções coloidais estáveis. O tempo de hidrólise também influencia o tamanho das partículas: quanto maior o tempo, menores serão as partículas obtidas^[87].

3.3.4. Nanoestruturas de celulose em polímeros

A nanocelulose tem despertado o interesse tanto pela riqueza de fontes, quanto pela aplicabilidade na área de compósitos, que incluem: efeitos ópticos em displays de cristal líquido, filmes de barreira nas indústrias de papel e embalagens, condutores elétricos, medicina (tecidos e liberação controlada de fármacos), propriedades magnéticas (baterias e cartões magnéticos), fabricação de cerâmicas com nanoporos^[88].

A incorporação de uma pequena quantidade de aditivo em escala nanométrica pode produzir compósitos com propriedades melhoradas e que podem ter diferentes aplicações industriais e tecnológicas^[89,90]. As vantagens de compósitos reforçados com nanofibras de celulose têm recebido muita atenção e têm sido foco de vários trabalhos de pesquisa devido às características da celulose: baixa densidade, caráter renovável, alta resistência, baixo custo e propriedades biodegradáveis^[91].

A importância da boa dispersão dos nanopartículas, tanto em suspensão quanto em matrizes poliméricas, tem sido reportada por vários pesquisadores como pré-requisito para alcançar resultados desejáveis quando da aplicação dessas nanopartículas como materiais de reforço mecânico^[75,92,93].

Os materiais poliméricos com nanocelulose incorporada podem ter suas propriedades mecânicas, químicas e de barreira melhoradas quando comparados

ao polímero sem a presença de nanopartículas de celulose. As propriedades destes compósitos dependem das nanoestruturas de celulose, da matriz polimérica e da interação entre ambos. Tanto os polímeros sintéticos, quanto os naturais, foram utilizados na preparação de nanocompósitos com celulose. Polímeros naturais como o poli(hidroxioctanoato), amido e seda, entre outros, foram reforçados com nanoestruturas de celulose de diferentes origens. O tratamento químico da superfície da fibra é frequentemente necessário para melhorar a aderência na interface fibra-matriz, o que aumenta o desempenho destas fibras como elementos de reforço de matrizes poliméricas^[94-98].

Na elaboração de filmes é importante a compatibilização do meio de dispersão das nanopartículas com o polímero que será empregado na confecção da matriz. A água é o meio de dispersão mais usual, entretanto seu uso fica restrito às matrizes com polímeros hidrossolúveis. Para contornar essa limitação, foram reportadas duas alternativas:

- uso de polímero que pode ser disperso em água, por exemplo, o látex, permitindo a utilização conjunta com polímeros hidrofóbicos, e
- dispersão das nanopartículas em solventes orgânicos. O uso de látex, polímero solúvel em água, como alternativa para utilização conjunta com polímeros hidrofóbicos^[75].

Basicamente, em estudos envolvendo nanopartículas de celulose, a caracterização desses nanomateriais é realizada para avaliação de suas características dimensionais, sua carga de superfície, sua cristalinidade, sua estabilidade da suspensão e avaliação de seu desempenho em matriz polimérica.

A caracterização morfológica das nanopartículas tanto pode ser realizada em suspensão quanto em estruturas de matrizes NC/polímero, sendo que essas nanopartículas em matrizes também podem ser avaliadas em testes de desempenho.

Para a caracterização morfológica, as técnicas de espalhamento de luz e de microscopia são reportadas na literatura. Os comportamentos estático e dinâmico das NCs em suspensão também foram avaliados com as técnicas de espalhamento de luz.

A densidade de carga das NC pode ser realizada com a técnica de titulometria condutimétrica. Para o parâmetro cristalinidade, a técnica de difratometria de Raio X é a normalmente utilizada.

Em suspensão, as nanopartículas de celulose apresentam tendência em se alinharem devido a sua elevada rigidez e elevada relação comprimento/diâmetro. Essa tendência causa a birrefringência da dispersão e pode ser visualizada diretamente por meio de polarizadores. Na avaliação de desempenho, as técnicas de calorimetria diferencial exploratória para análise térmica e de análise dinâmico-mecânica para ensaios de resistência mecânica são normalmente utilizadas. Por outro lado, a resistência à água é medida por meio da técnica de ângulo de contato^[99].

3.4. SONICAÇÃO

O ultrassom é uma parte do espectro do som que vai de 20 KHz até 10 MHz gerado por um transdutor que converte energia mecânica **PI** elétrica em energia acústica de alta frequência. Os efeitos químicos do ultrassom derivam primariamente da cavitação acústica. Bolhas colapsam nos líquidos resultando em uma enorme concentração de energia a partir da conversão de energia cinética do líquido em movimento. A temperatura (5000°C) e a pressão (500 atm) altas no local, combinados com um extraordinário resfriamento rápido, conduzem para reações químicas sob condições extremas^[100].

Uma diversidade grande de aplicações de ultrassom para aumentar a reatividade química tem sido explorada em materiais orgânicos e inorgânicos. Os efeitos químicos do ultrassom caem nas seguintes áreas: sonicação de sistemas homogêneos de líquidos, emulsificação de sistemas heterogêneos de líquidos, sono catálise e sonicação de sistemas líquidos-sólidos para homogeneizar, desagregar, cisalhar e dispersar partículas. Os efeitos químicos da alta intensidade do ultrassom, aos quais sempre tem consequências que incluem maior transporte de massa, emulsificação, aquecimento e uma variedade de efeitos nos sólidos.

As consequências químicas da alta intensidade do ultrassom não surgem a partir de uma interação de ondas acústicas e matéria em um nível molecular ou

atômico. A cavitação acústica é responsável pelos mecanismos primários dos efeitos da sonicação. Durante a cavitação, as bolhas colapsadas produzem intenso aquecimento local e altas pressões a uma frequência muito alta; este transiente localizado conduz a uma alta energia para reações químicas. Esta cavitação serve como um meio de concentração da energia difusa do som. Adicionalmente, as regiões em volta das bolhas cavitadas além de possuírem alta temperatura e pressão produzem gradientes elétricos. O líquido em movimento também gera forças de tensão e cisalhamento; causadas pelo rápido fluxo das moléculas do solvente ao redor da bolha cavitada, bem como uma intensa onda de choque emanada no colapso da bolha.

A cavitação ultrasônica em sistemas sólidos líquidos produzem fenômenos com alta energia que incluem:

- melhora do transporte de massa a partir da mistura do fluxo acústico e turbulento;
- a geração de degradação na superfície na interface de líquidos-sólidos por ondas de choques;
- geração de alta velocidade nas colisões entre partículas;
- fragmentação de partículas sólidas aumentando a área superficial.

A cavitação próxima as interfaces líquido-sólido é bem diferente da cavitação em sistemas líquido-líquido. Próximo a uma superfície sólida as bolhas cavitadas não são esféricas, criando jatos com altas velocidades para a superfície do líquido, gerando ondas de choque na superfície. Devido à maior parte da energia disponível ser transferida para a aceleração do jato e não para as paredes das bolhas implodidas, os jatos podem atingir velocidades de centenas de metros por segundo.

Em adição as ondas de choque provocadas pela cavitação, os colapsos no líquido podem induzir a degradação da superfície e a fragmentação das partículas sólidas que são aceleradas e podem se chocar a uma velocidade muito alta^[101].

Resumindo, o efeito mais expressivo do ultrassom é a cavitação acústica. Dois fenômenos podem ser descritos: O primeiro descreve a cavitação transiente ou de colapso, onde microbolhas são formadas e crescem até implodir, gerando pressão e temperaturas altas durante os estágios finais do colapso. A onda de

choque de alta pressão que emana do lugar antes ocupado pela bolha é capaz de causar danos às células ou macromoléculas circundantes^[102]

O outro fenômeno, a cavitação estável, consiste em amplas e rápidas oscilações no tamanho da bolha. Isso causa um forte fluxo de líquidos no meio que a circunda. Esse processo é conhecido como “micro-corrente”. Baixas velocidades dessa microcorrente resultam na mistura do meio circundante, enquanto altas velocidades podem ocasionar danos às células^[103].

Existe uma variedade grande de equipamentos comerciais disponíveis para pesquisas com a intensidade que pode variar de 50 a 1200 W/cm². Os tipos usados para a desfragmentação de células são os mais procurados para pesquisa e são facilmente operados em qualquer ambiente. Os ultrasons utilizados para limpeza de banhos e vidrarias são bem menos potentes 1 W/cm². Para aplicações industriais em larga escala, reatores de fluxos são acoplados ao ultrassom.

Seis fatores principais influenciam a eficiência da sonicação na fibrilação da celulose são eles:

- Potência do equipamento: Quanto maior a potência utilizada, maior é microfibrilação da celulose, pois mais energia é transferida para o sonotrodo, aumentando a temperatura da suspensão a uma taxa muito rápida, o que ajuda na microfibrilação da celulose.
- Temperatura: A temperatura da suspensão durante o tratamento de sonicação sofre grandes mudanças dependendo da potência empregada e do sistema de resfriamento. Quando não se utiliza sistemas de refrigeração, a temperatura pode alcançar de 75 a 90 °C. Utilizando gelo ou outros sistemas de resfriamento a temperatura da solução sonicada chega a aproximadamente 55°C. Quanto menor a temperatura, melhor a eficiência.
- Tempo: Quanto maior é o tempo de sonicação maior é a fibrilação. Na literatura encontramos tempos de sonicação que variam entre vinte minutos e duas horas para a obtenção de nano celulose. No caso da celulose pode haver uma relação entre o tempo de sonicação e a cristalinidade dependendo da origem da celulose^[102]. A tabela 3 mostra que o aumento do tempo de sonicação promove aumento da cristalinidade para celulose bacteriana, mas não há ganho de

cristalinidade com o aumento do tempo de sonicação para as amostras de celulose provenientes do algodão.

Tabela 3: Influência da cristalinidade da celulose com o tempo de sonicação.

AMOSTRA	TEMPO DE SONICACAO	CRISTALINIDADE
Celulose micro cristalina		87,6 %
Celulose bacteriana	0	55,6 %
Celulose bacteriana	5	63,6 %
Celulose bacteriana	10	71,0 %
Celulose bacteriana	15	73,2 %
Celulose bacteriana	30	75,4 %
Celulose do algodao	0	72,2 %
Celulose do algodao	5	72,3 %
Celulose do algodao	10	71,6%
Celulose do algodao	15	71,2%
Celulose do algodao	30	71,4%

(Fonte: WONG; KASAPIS; TAN, 2009)

- Concentração: Concentrações maiores de celulose em suspensão diminuem a fibrilação, pois a movimentação da água ocasionada pelas microbolhas pode não ser suficiente para agitar as fibras em suspensão na solução, então, as fibras têm uma probabilidade menor de passar sob o sonotrodo.
- Tamanho das fibras: Quanto menor o tamanho das fibras a serem sonicadas, maior será a sua fibrilação.
- Distância do sonotrodo e o fundo do béquer: Se a distância entre a ponta do sonotrodo e o fundo do béquer for maior do que 10 mm, a microfibrilação da celulose é bem menor, pois as fibras são aceleradas pela força da água com as microbolhas. Quanto maior esta distância, menor é a geração de microbolhas e menor é a agitação da solução, diminuindo a possibilidade das microfibrilas passarem embaixo do sonotrodo para serem desfragmentadas.

O efeito do ultrassom nos polímeros pode ser físico e químico. Irradiação de líquidos com ultrassom podem causar somente mudanças físicas pelas correntes acústicas, tais como homogeneização e aquecimento. Apesar da cavitação não ser sempre necessária para estes efeitos, eles quase sempre acompanham cavitação.

Mudanças físicas típicas induzidas por ultrassom incluem dispersão de cargas e aditivos na base do polímero. Por exemplo, na preparação de tintas, a encapsulação de partículas inorgânicas com polímeros, modificação do tamanho de partículas de polímeros granulados e, talvez o mais importante, a junção e corte de termoplásticos.

Em contraste, mudanças químicas também podem ser criadas durante a sonicação, invariavelmente como um resultado da cavitação e, estes efeitos, têm sido usados para beneficiar muitas áreas da química dos polímeros^[103].

3.5. PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS

Processamento de termoplásticos é definido como a atividade de engenharia interessada na transformação de materiais poliméricos ou sistemas que aumentam suas utilidades. A extrusora, Figura 9, é um dos equipamentos de grande importância na área de processamento de polímeros. Na extrusora, para processamento de polímeros, a rosca (parafuso sem-fim ou parafuso de Arquimedes) é um dos componentes mais importantes, a qual tem a finalidade de transportar, fundir ou amolecer, homogeneizar e plastificar o polímero. Na extrusora de rosca simples, a rosca gira dentro de um barril aquecido (cilindro oco com resistências elétricas) gerando um cisalhamento sobre o material, onde cerca de 80% de energia térmica e mecânica necessária para transformar o polímero é gerada por este movimento. A outra parte da energia é obtida de aquecedores externos.

Figura 9: Esquema de uma extrusora.

(Fonte: Santana, R. 2016).

A rosca empurra o material polimérico, alimentando numa extremidade da extrusora por meio do barril, forçando o polímero fundido a passar por meio de uma abertura na extremidade oposta chamada de matriz, produzindo um perfil contínuo de seção transversal constante e no formato geométrico da matriz, e em seguida, é resfriada até a solidificação. Uma variedade de perfis podem ser extrudados, como tubos, mangueiras, filmes, chapas, fios, monofilamentos, cabos e fios revestidos.

Além do método de extrusão para produção de plásticos e compósitos, também é comumente utilizado, a moldagem por injeção. O processo de moldagem por injeção é muito utilizado para produzir peças tridimensionais. Embora diferentes, ambos os processos seguem as mesmas etapas básicas: fusão, moldagem e refrigeração^[104]. Ambos os processos utilizam a rosca para transportar e misturar os componentes heterogêneos.

As principais funções da rosca é a homogeneização e plastificação do polímero por meio do cisalhamento, aquecimento do material para que este seja fundido, permitindo sua conformação na matriz da extrusora, sendo que o aquecimento é realizado por meio de atrito e por mantas elétricas devidamente acopladas ao canhão; transportar o polímero a partir da zona de alimentação

passando pelas zonas aquecidas do barril até a saída da matriz. A elevação de pressão da massa polimérica ao longo do comprimento da rosca para que o perfil extrudado, seja compacto e isotrópico.

O sistema de cabeçotes e matriz da extrusora atua de forma a restringir o fluxo do polímero. Quanto mais longo ou menor for à seção transversal deste sistema, maior será a resistência, sendo que a rosca terá que trabalhar mais para empurrar o polímero fundido por meio da matriz, implicando numa maior potência do motor para girar a rosca.

O perfil de distribuição da pressão ao longo da rosca varia muito e ocorre em função da matriz e filtro, quanto da forma de alimentação do polímero, do atrito entre a rosca e o material e entre o material e as paredes do canhão, principalmente na região do funil. A temperatura, e consequente viscosidade, também afetam a variação da pressão^[105].

A eficiência da plastificação de um polímero pode ser otimizada pelos parâmetros de processamento, como a compressão gerada pelo equipamento, o calor gerado pelo atrito e das fontes externas, depende também do tipo de polímero, do formato, da densidade, bem como dos aditivos presentes. Para cada caso, deve-se destinar tipos de rosca diferentes. Para aumentar a eficiência da homogeneização e plastificação nos canais da rosca de uma extrusora, as roscas podem ser construídas com misturadores e cisalhadores intensivos que melhoram a plastificação para altas vazões – alta rotação da rosca. Roscas com canais profundos aumentam a vazão do equipamento, diminuindo a eficiência da plastificação.

Em função das propriedades dos polímeros, da extrusora, da matriz, da injetora, do molde e da profundidade, as roscas podem ser projetadas com as características geométricas fundamentais, sendo que os parâmetros mais representativos de uma rosca são: profundidade do canal e razão entre profundidades (inicial/final) em cada zona.

As atuais extrusoras de rosca simples apresentam uma relação entre comprimento e diâmetro (L/D) da rosca de 20:1 a 30:1, onde a relação mais comum é 24:1 (a mais popular), enquanto há alguns equipamentos especiais que

apresentam $L/D > 30$. Quanto maior o comprimento, maior será a capacidade de plastificação da rosca de extrusão.

As extrusoras rosca dupla são amplamente utilizadas em várias indústrias. Uma delas é o processamento de materiais termoplásticos, de forma que, processos como aquecimento, fusão, composição de mistura, reação e de volatilização, podem ser conduzidos continuamente em uma única operação. Na indústria de plásticos, a extrusora rosca dupla é usada para desenvolver produtos com determinadas propriedades, incluindo a composição e mistura de diferentes tipos de polímeros, cargas e outros aditivos. Neste processo, o controle da mistura na extrusora é fundamental para otimizar e melhorar a produtividade e funcionalidade dos produtos^[106].

Nas extrusoras rosca dupla, as duas roscas giram lado a lado no barril e, normalmente, as roscas estão interpretadas, ou seja, filete de uma dentro do canal da outra. As roscas podem ambas girar no mesmo sentido, corrotacional ou em sentido oposto, contra-rotacional, como pode ser observada na Figura 10. Com a interpretação das roscas, o movimento relativo do filete de uma rosca no canal da outra funciona como uma pá, conduzindo o material a um deslocamento positivamente, alternando de uma rosca para outra e de um canal para outro. Este padrão de transporte contínuo e uniforme permite que a extrusora rosca dupla seja uma bomba de transporte bem mais eficiente em relação à extrusora rosca simples e, portanto, são recomendadas para operações de alta taxa de produção^[107-109].

Figura 10: Rotação das roscas de acordo com o sentido: (a) contra-rotacional e (b) corrotacional.

(MORITA, R. Y.; RICHART, F.S.; BARBOSA, R. V.; KLOSS, J.R., 2011).

A mistura realizada na extrusora rosca dupla, é mais intensa do que na extrusora de rosca simples, visto que na região de interpretação das roscas, boa parte do fluxo do polímero fundido é dividido e transferido entre os canais das duas roscas. Esta ação de mistura é mais eficiente no caso de roscas corrotacionais, do que nas roscas contra-rotacionais, devido maior alternância de fluxo de uma rosca para outra. Também uma quantia de polímero é exposta às paredes aquecidas do barril, em função do fundido polimérico contornar todo o canal da rosca de um lado para depois alternar da mesma forma no canal da rosca adjacente a um passo adiante, fornecendo assim maior aquecimento térmico que no caso da extrusora de rosca simples ou até mesmo no caso de extrusora de roscas contra-rotacionais^[105].

A natureza auto-limpante das extrusoras rosca dupla também contribui para reduzir a probabilidade de estagnação do polímero, sendo esta ação bem mais eficiente nas roscas corrotacionais que nas roscas contra-rotacionais. Esta combinação de alta eficiência de mistura e aquecimento térmico rápido e uniforme para fusão, aliados a ação de autolimpeza mais eficiente, tornam as extrusoras de rosca dupla corrotacional bastante populares para operações de processamento citadas anteriormente^[109].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir são apresentados os materiais e os métodos utilizados neste trabalho. Primeiramente foi realizado um estudo da viabilidade de obtenção e posterior incorporação de nanocelulose, obtida a partir de resíduos de bagaço de cana-de-açúcar, em filmes de EVA utilizado para embalagens. O estudo busca otimizar o processo para obtenção da nanocelulose e comparar propriedades dos filmes de EVA puro e nanocompósito de EVA e NC.

4.1. MATERIAIS UTILIZADOS

4.1.1. EVA

O material polimérico utilizado para a referente pesquisa é o EVA (Copolímero etileno-co-acetato de vinila), adquirido da Braskem, como pode ser observado na Figura 11.

Figura 11: Pellets de EVA TN 2005.

(Fonte: Autor)

EVA TN2005 é um copolímero de etileno e acetato de vinila que apresenta alta massa molar, elevada transparência, brilho e facilidade de processamento. É

utilizado em embalagens coextrudadas para produtos alimentícios, filme térmico, embalagens para produtos refrigerados e congelados. A Tabela 4 apresenta algumas propriedades físicas e químicas do material.

Tabela 4: Propriedades físicas e químicas do EVA TN 2005.

Propriedades	Método	Unidades	Valores
Índice de fluidez	ASTM D 1238	g/10min	0,50
Teor de acetato de vinila (AV)	Braskem	%	13,5

Fonte: Braskem

O EVA é um copolímero com teores variáveis de acetato de vinila, na ordem de 5 à 60%. Na medida que o teor de acetato de vinila aumenta, diminui a cristalinidade, aumenta à resistência ao impacto, flexibilidade e transparência, porém com diminuição das propriedades mecânicas do material.

4.1.2. Bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço de cana, Figura 12, foi adquirido da Usina de Iracema (Grupo São Martinho) na cidade de Iracemápolis, no estado de São Paulo.

Figura 12: Bagaço de cana-de-açúcar cru.

(Fonte: Arranjo Produtivo Local do Álcool, APLA)

4.2. MÉTODOS DE OBTENÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE CELULOSE

4.2.1. Tratamento do bagaço da cana-de-açúcar

A umidade inicial do bagaço estava em torno de 50% e foi seco ao sol até atingir umidade próxima de 12%. A seguir, esse bagaço foi pré-tratado na planta piloto de hidrólise do Departamento de Biotecnologia da Escola de Engenharia da USP *campus* Lorena (EEL-USP).

O pré-tratamento ácido foi realizado em reator de aço inox AISI 316, como pode ser observado na Figura 13, com capacidade volumétrica total de 50 litros, equipado com camisa para aquecimento indireto por resistência elétrica. O pré-tratamento ocorreu a 121°C por 10 min empregando uma concentração de ácido sulfúrico de 100 mg de ácido por grama de matéria seca. O hidrolisado obtido foi primeiramente filtrado a vácuo em filtro de porcelana, com papel qualitativo, para remoção da massa residual de sólidos (celulose e lignina), e em seguida foi armazenado em câmara fria para posterior caracterização.

Figura 13: Reator de aço inoxidável AISI 316.

(Fonte: FONSECA, 2011)

O tratamento do bagaço de cana-de-açúcar em planta piloto de hidrólise permitiu a obtenção de matéria úmida parcialmente deslignificada. A matéria seca corresponde a 50% da massa da matéria úmida. Uma das dificuldades encontradas nessa etapa foi garantir que o material não ficasse exposto ao oxigênio durante um período extenso evitando degradação da matéria. O material foi armazenado em embalagens, totalmente vedadas, de filmes flexíveis multicamada com propriedades de barreira ao oxigênio conforme Figura 14.

Figura 14: Armazenamento do material após tratamento inicial do bagaço.

(Fonte: Autor)

4.2.2. Deslignificação

Os sólidos foram lavados até neutralização e submetidos ao pré-tratamento alcalino no mesmo reator mantendo-se as mesmas condições de temperatura (121°C), tempo reacional de 10 min e relação sólido:líquido (1:10), porém, empregando-se uma solução de NaOH 1,0% (m/v).

Ao final da reação, o material deslignificado (celulose) foi separado da fração solúvel, licor negro apresentado na Figura 15, rico em lignina por filtração. O licor negro obtido pode ser aproveitado para uma possível obtenção de lignina a partir do bagaço de cana-de-açúcar. A fração celulósica foi lavada com água até pH

próximo da neutralidade e seguiu as próximas etapas até a obtenção de nanocelulose em pequena escala, no laboratório Laboratório de Polímeros e Nanotecnologia do Centro de Química e Meio Ambiente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (CQMA – IPEN).

Figura 15: Licor negro rico em lignina.

(Fonte: Autor)

O material deslignificado foi seco ao sol durante 12 horas e passou por um segundo processo de secagem, em uma estufa com circulação de ar, a 60C°. Após as fibras de celulose terem sido previamente moídas em moinho de bolas, elas foram submetidas ao peneiramento, utilizando agitador de peneiras, Figura 16a, para separação das partículas de acordo com o tamanho. Partículas com tamanho menores à 125 μm seguiram para a segunda deslignificação e partículas maiores que 125 μm passaram novamente por moagem e peneiramento até obtenção da granulometria desejada conforme Figura 16b.

Figura 16: (a) Agitador de peneiras; (b) material peneirado.

(Fonte: Autor)

Na segunda deslignificação, o material foi tratado com solução de NaOH em água 4% (m/v) por 1 hora sob agitação magnética constante a temperatura de 70°C, esse método foi repetido até a solução de NaOH permanecer incolor após a extração. Esse tratamento, Figura 17, permitiu separar a fração de lignina, licor negro, ainda remanescente na amostra deslignificada na planta piloto.

Figura 17: Segunda deslignificação.

(Fonte: Autor)

4.2.3. Branqueamento e filtração

Após o tratamento com solução de NaOH seguido de separação da fração de lignina, as fibras de celulose foram branqueadas como pode ser observado na Figura 18a, com solução de NaOH 8% (m/v) e H_2O_2 24% (v/v) na proporção de 1:1 por 1h a 50°C sob agitação magnética, utilizando relação de 1g de fibra para 20mL de solução. Após etapa de branqueamento, a solução contendo as fibras de celulose passou por uma filtração à vácuo conforme Figura 18b.

Figura 18: (a) Etapas de branqueamento; (b) filtração à vácuo.

(Fonte: Autor)

Uma segunda metodologia para branqueamento das fibras de bagaço de cana foi testada de acordo com a Tabela 5.

Tabela 5: Branqueamento das fibras de bagaço de cana.

	Relação fibra (g): Solução (mL)	Reagentes	Tempo (horas)	Temperatura (°C)
1° metodologia	1 g / 20 mL	Solução 1:1 NaOH 4% (m/v) H ₂ O ₂ 24% (v/v)	1	50
2° metodologia	1 g/ 10 mL	solução 1:1 NaOH 4% (m/v) H ₂ O ₂ 24% (v/v)	1	50

Foi utilizado tecido não tecido de cor branca, Figura 19, como filtro para filtragem e lavagem da solução com as fibras. O tecido não tecido, comercialmente conhecido como TNT, foi fornecido pela empresa Ober S/A Indústria e Comércio.

Figura 19: Tecido não tecido utilizado nas filtrações e lavagens.

(Fonte: Autor)

As fibras retidas no tecido não tecido, Figura 20a, foram lavadas, até que a solução filtrada não apresentasse coloração, em seguida foram armazenadas em estufa com circulação de ar à 60°C para secagem, Figura 20b.

Figura 20: (a) Celulose após primeira filtragem; (b) Celulose após término da filtragem e secagem.

(Fonte: Autor)

4.2.4. Hidrólise ácida

Após etapa de branqueamento, o material celulósico foi hidrolisado conforme Figura 21. Para a hidrólise foi utilizada solução aquosa de ácido sulfúrico 65% (m/m) mantendo a relação de 1 g de fibra para 10 mL de solução de H_2SO_4 a 45°C durante 60 minutos sob agitação magnética.

A hidrólise ácida permite um ataque químico, nas regiões amorfas, que são mais suscetíveis à reação com ácido sulfúrico. As regiões cristalinas da celulose, por sua vez, permanecem inalteradas após adição de ácido sulfúrico. A alta concentração de ácido sulfúrico foi utilizada para garantir a eficiência do ataque químico na região amorfa.

Figura 21: solução resultante após hidrólise ácida.

(Fonte: Autor)

4.2.5. Centrifugação

Para minimizar o excesso de acidez da solução e interromper a reação química da fibra com ácido sulfúrico, após a hidrólise ácida, foi realizada a centrifugação a 10000rpm. Após 10 minutos de centrifugação, Figura 22a, houve troca do sobrenadante por água destilada e nova centrifugação foi realizada por mais 10 minutos. A centrifugação se sucedeu até obtenção de pH neutro. A centrífuga utilizada foi da marca Quimis modelo Q222T como pode ser observado na Figura 22b.

Figura 22: (a) Material após centrifugação, (b) Centrífuga utilizada.

(Fonte: Autor)

4.2.6. Rotoevaporação

A solução de nanocelulose foi concentrada no rotoevaporador Tecnal TE-210 à vácuo e temperatura de 70°C, Figura 23.

Figura 23: Fotografia do rotoevaporador utilizado neste trabalho.

(Fonte: Autor)

4.2.7. Sonicação

Para a etapa de sonicação foi preparada uma solução com 2 g do material celulósico para cada 250mL de solução água/DMF (dimetilformamida)/etanol na proporção 8:1:1 em volume. O tratamento ultrassônico foi feito realizado em sonicador de ponteira/desruptor de célula ultrassônico modelo DES500 com frequência ultrassônica de 20 kHz com 60 % da potência total de 750 watts como pode ser observado na Figura 24a.

Os ensaios, visualizados na Figura 24b, foram realizados para 2 diferentes tempos de sonicação: 10 e 30 minutos. Após tratamento ultrassônico, houve dispersão dos cristais de nanocelulose, Figura 24c.

Figura 24: (a) Sonicador; (b) Detalhe da ponteira do equipamento; (c) Amostra de material celulósico após tratamento por sonicação.

(Fonte: Autor)

4.2.8. Liofilização

Com o objetivo de incorporar as partículas de nanocelulose em EVA por meio do processo de extrusão, foi realizada a secagem da solução aquosa de nanocelulose. As amostras com solução de nanocelulose foram secas após congelamento e liofilização durante 24 horas em um liofilizador de frascos, MSSL-404, com plataforma interna e vácuo microprocessado, Figura 25. Durante o processo de liofilização, a pressão foi estabilizada em 60 mmHg e temperatura de

-42°C. Para efeitos comparativos também foi realizada a secagem da solução aquosa de nanocelulose em estufa com circulação de ar à 45°C.

Figura 25: Fotografia do liofilizador utilizado neste trabalho (a) e distribuição dos béqueres no liofilizador (b).

(Fonte: Autor)

4.2.9. Cálculo da Concentração e do Rendimento de nanocelulose

Para estimar a concentração de nanocelulose, na suspensão obtida após a rotoevaporação, Figura 26a, 4 alíquotas de 10 mL cada, foram pesadas após liofilização conforme Figura 26b.

Figura 26: Solução de nanocelulose (a), nanocelulose após liofilização (b).

(Fonte: Autor)

4.3. MÉTODO DE CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE CELULOSE

Para a caracterização das nanopartículas de celulose foram realizadas em solução as análises de DLS, MET e efeito de birrefringência. As amostras secas, após liofilização, foram utilizadas para as análises DRX, DSC, TGA e FTIR.

4.3.1. Espalhamento dinâmico de luz (DLS)

O diâmetro médio das nanopartículas de celulose e suas distribuições por intensidade de tamanho foram determinadas pela técnica de espalhamento dinâmico de luz, do inglês “Dynamic Light Scattering” (DLS). O impacto das moléculas de um solvente em nanopartículas na solução promove movimentos aleatórios. O movimento denominado browniano depende da frequência e amplitude desses deslocamentos aleatórios, assim como do tamanho da partícula e da viscosidade do solvente. O equipamento de DLS ao emitir feixe de luz que atinge as partículas provoca o movimento browniano que então é captado, gerando um tamanho médio das partículas. Partículas de menor diâmetro possuem alta frequência gerada pelo movimento browniano e podem ser detectadas pelo equipamento de espalhamento dinâmico de luz.

A análise foi realizada em um equipamento Malvern Zetasizer, Figura 27, o qual emprega um laser vermelho para efetuar a medida das partículas em solução. As medidas foram obtidas em ângulo de espalhamento de 180° por meio da média de 10 varreduras de 20 segundos cada, utilizando o modelo para partículas esféricas. Para confirmação dos resultados realizou-se também 2 varreduras de 180 segundos cada. Foram feitas medidas das dispersões de nanocelulose em água antes da secagem por liofilização e após liofilização e nova dispersão por tratamento ultrassônico.

Figura 27: Fotografia do equipamento de DLS.

(Fonte: Autor)

4.3.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Com o objetivo de observar a morfologia das partículas de celulose e quantificar as dimensões dessas partículas, foram preparadas 3 soluções de nanocelulose em água contendo respectivamente 10; 30 e 50 mg/mL para a análise de microscopia eletrônica de transmissão. Uma gota de cada solução foi colocada em tela de cobre recoberta com filme suporte de carbono. As telas ficaram em repouso à temperatura ambiente até total evaporação da parte líquida. Em seguida, foi gotejado solução de citrato de chumbo IV, 2%, para aumentar o contraste das imagens produzidas. O microscópio utilizado para a análise foi Tecnai FEI G20,

Figura 28, com tensão de aceleração dos elétrons de 200kV que permite aquisições de -70 a +70 graus, em incrementos de 1 grau e aumentos de até 135000 vezes.

Igualmente ao DLS, foram feitas análises das dispersões de nanocelulose em água antes da secagem por liofilização e após liofilização e nova dispersão por tratamento ultrassônico.

Figura 28: Modelo do microscópio eletrônico de transmissão utilizado neste trabalho.

(Fonte: Laboratório de Anatomia Patológica – Instituto do Coração HCFMUSP)

4.3.3. Efeito de Birrefringência

Para visualização do efeito de birrefringência, solução de 50 mL contendo 50 % de álcool etílico, 50 % de água e 10 mg de nanocelulose foram preparadas. As suspensões, com os componentes totalmente homogeneizados, foram colocadas em um recipiente de vidro, entre duas lentes polarizadas cruzadas, com incidência de luz branca polarizada em apenas um dos lados.

4.3.4. Difração de Raio X (DRX)

A difração de DRX é uma técnica vastamente utilizada no estudo de materiais, essa análise fornece informações qualitativas e quantitativas das fases cristalinas presentes, teor de cristalinidade e análise da estrutura cristalina do material. Os ensaios de DRX foram realizados pelo método do pó, ou seja, em amostras de bagaço de cana-de-açúcar, celulose e nanocelulose previamente secas e dispersas no suporte para DRX sem orientação preferencial.

As análises de raios X foram realizadas em um difratômetro marca Rigaku modelo Multiflex, Figura 29, equipado com contador proporcional e analisador de altura de pulso usando radiação CuK_{α} ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), gerada com tensão de 40kV e corrente de 20mA. O ângulo de varredura 2θ , dos espectros de difração, variou entre 5 e 90°, passo de 0,02, velocidade de 0,5 °/min e fendas 1/2°, 1/2° e 0,03 mm.

Figura 29: Modelo do difratômetro de Raio X utilizado neste trabalho.

(Fonte: Autor)

4.3.5. Análise Termogravimétrica (TGA)

Análise termogravimétrica (TGA) foi efetuada em equipamento da marca Mettler-Toledo – TGA/SDTA 851 com termobalança conforme Figura 30. Os testes foram programados para atmosfera de nitrogênio 50 mL/min, na faixa entre 25 a 600°C com taxa de aquecimento de 10°C/min. As amostras foram colocadas em cadinhos de porcelana de volume igual a 40 μ L, conforme norma ASTM D 6370-99. O gás nitrogênio utilizado nas análises possui grau de pureza 99,99 % com nível de oxigênio menor que 1 ppm e foi adquirido da empresa White Martins.

Figura 30: Equipamento para análise de termogravimetria da marca Mettler-Toledo.

(Fonte: Autor)

4.3.6. Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia vibracional de absorção de infravermelho, IV, é o método mais sensível e versátil para acompanhar modificações químicas em um material. Este método detecta os movimentos vibracionais das ligações químicas do composto que está sendo analisado. Como cada grupo químico absorve a energia vibracional de um valor específico, é possível diferenciá-los pelo espectro de infravermelho. Além disso a técnica fornece informações sobre as interações entre esses grupos químicos.

Os espectros de infravermelho dos polímeros foram obtidos no modo de refletância total atenuada (ATR). As medidas de ATR foram feitas com um espectrômetro FTIR, Figura 31, Nicolet Nexus 670 (Thermo Nicolet Corporation), com um acessório de refletância total atenuada horizontal (Zn-Se, 45°), e um detector DTGS (*deuterated triglycine sulfate*). As amostras foram adicionadas à 220 mg de KBr e submetidas a prensagem para formação das pastilhas e o branco da amostra foi preparado apenas com KBr. As pastilhas foram colocadas diretamente sobre o cristal, foram gerados espectros de transmitância com média de 100 varreduras no intervalo 4000 - 600 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} foi feita para cada

amostra, e as medidas das amostras foram divididas pelo background de ar, isto é, sem nada sobre o cristal.

Figura 31: Equipamento de análise de infravermelho com acessório de refletância atenuada total (ATR-FTIR).

(Fonte: Autor)

4.4. MÉTODO DE PROCESSAMENTO DOS FILMES DE EVA COM NANOPARTICULAS DE CELULOSE

Foram preparadas 3 misturas poliméricas de EVA e NC, e uma amostra apenas com EVA como mostrado na Tabela 6. Para a preparação das misturas poliméricas foram utilizados dois antioxidantes: IRGANOX 1010 e IRGAFOS 168, ambos fornecidos pela empresa BASF S/A.

Tabela 6: Formulação dos compósitos.

	% EVA	% NC	% IRGANOX 1010	% IRGAFOS 168
EVA	99,9	0	0,05	0,05
EVA/NC 1,0%	98,9	1	0,05	0,05
EVA/NC 3,0%	96,9	3	0,05	0,05

IRGANOX 1010, Figura 32a, é um antioxidante primário e estabilizante térmico, possui em sua estrutura um grupo fenol estericamente impedido tendo a função de bloqueador de radicais. IRGAFOS 168, Figura 32b, é um antioxidante secundário e também tem a função de estabilizante térmico, possui em sua estrutura um grupo fosfito^[109].

Figura 32: Representação estrutural de IRGANOX 1010 (a) e IRGAFOS 168 (b).

(Ruvolo-Filho; Adhemar, & Pelozzi; Tadeu Luiz Alonso; 2013)

Para homogeneização do EVA com a adição de NC foi utilizada cera de polietileno de baixa densidade em escamas previamente fundida, TANWAX POX 500 da QGP Química Geral Ltda como pode ser observado na Figura 33. A utilização da cera de polietileno promoveu uma inovação do ponto de vista técnico na incorporação das nanopartículas ao material polimérico.

Figura 33: Cera de polietileno de baixa densidade TANWAX POX500.

(Fonte: Autor)

O material compósito foi processado por extrusão num modelo de dupla-rosca Haake Rheomex P332 com 16 mm e $L/D = 25$, Thermo Scientific como pode ser observado na Figura 34.

Figura 34: Extrusora de rosca dupla, Haake Rheomex P332, utilizada na preparação das composições.

(Fonte: Autor)

O perfil de temperatura utilizado foi 115/120/125/135/140/145 °C, do funil até a matriz (Figura 35a), respectivamente, rotação de 40 rpm e torque de 70 Nm (Figura 35b). Os materiais foram extrudados duas vezes consecutivas para melhor homogeneização e resfriados em ar para uma melhor estabilidade dimensional, granulados por um granulador elétrico (Figura 35c) e secos em uma estufa com circulação de ar à temperatura de 60 ± 1 °C.

Figura 35: Configuração da extrusora Haake Rheomex (a), (b) e granulador elétrico (c).

(Fonte: Autor)

Os filmes foram processados por extrusão com matriz plana (Figura 36a). Essa matriz possui uma abertura no formato da seção transversal do produto final obtido. Ao sair da matriz plana, o filme plástico passa por unidades auxiliares da máquina extrusora onde ocorre o resfriamento e na sequência o filme é esticado com tensões controladas de forma que possa ser enrolado na bobinadeira (Figura 36b).

Figura 36: Matriz plana (a) e bobinadeira (b) usados para processamento dos filmes.

(Fonte: Autor)

4.5. MÉTODO DE CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE EVA COM NANOPARTÍCULAS DE CELULOSE

A caracterização dos filmes processados (Figura 37) foi realizada, por meio de ensaios físicos, mecânicos, térmicos e morfológicos que são descritos a seguir.

Figura 37: Filmes processados: EVA (I), EVA com 1,0% de NC (II), EVA com 3,0% de NC (III).

(Fonte: Autor)

4.5.1. Ensaio mecânico de resistência à tração dos filmes

O objetivo do teste é descrever o comportamento de um material quando este é submetido a forças que tendem a puxá-lo separadamente (opostamente), e determina qual a extensão que o material estava antes da ruptura. O ensaio mecânico permite avaliar a relação entre porcentagem de NCs em EVA e propriedades como resistência à tração, deformação na ruptura e módulo Young (módulo de elasticidade) para os filmes processados.

A resistência à tração é a força, ou a tensão, expresso em MPa ou N/mm^2 , necessária para romper uma amostra em teste padrão pelo estiramento, com uma taxa de velocidade constante. O alongamento é o alongamento obtido na ruptura da amostra e definido como uma expansão produzida pela força de tração aplicada para uma amostra e é expressa como uma porcentagem do comprimento inicial. O módulo de elasticidade é uma indicação da rigidez relativa de um material e é definido como a força, expressa em N/mm^2 , necessária para produzir certo alongamento.

Nos ensaios de tração um corpo de prova com dimensões padrão é preso em duas garras na direção vertical do equipamento de ensaio INSTRON 5567 (Figura 38). Uma das garras é fixa e a outra é deslocada para cima por um mecanismo de tração acoplado a um computador que controla a velocidade de deslocamento do travessão. Nesta mesma garra superior é fixado um sensor de força, que também é conectado ao mesmo computador. O computador registra a força necessária para tracionar o corpo de prova em função do deslocamento.

Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina Instron, modelo 5567, com célula de carga de 1 kN, velocidade de separação entre as garras de 50mm/min e temperatura do ensaio de $\pm 24^{\circ}\text{C}$. Para maior representatividade dos dados, os resultados foram obtidos por meio da média de 4 amostras para cada composição diferente. Os ensaios de tração estão de acordo com a norma ASTM D882-91 (ASTM, 1991).

Figura 38: Equipamento de ensaio de tração INSTRON, modelo 5567.

(Fonte: Autor)

4.5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte Emissão de Campo (MEV-FEG) dos filmes

Os ensaios de MEV-FEG de alta resolução foram realizados em amostras dos nanocompósitos retiradas durante a extrusão dos materiais. As amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido e a região da fratura foi recoberta com ouro. As imagens foram obtidas com aumento de até 40000 vezes na região da fratura e voltagem de aceleração de 8kV em equipamento da marca Philips modelo XL-30 MEV-FEG conforme Figura 39.

Figura 39: Equipamento da marca Philips modelo XL-30 MEV-FEG.

(Fonte: LCT Poli-USP)

4.5.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) dos filmes

Os ensaios de DSC foram realizados no equipamento Mettler Toledo DSC 822 sob atmosfera de nitrogênio, (Figura 40). O processo utilizado foi: aquecimento de 25 °C a 280 °C a razão de 10 °C/min, mantendo-se a 280 °C por 5 minutos; resfriamento de 280 °C a 25 °C a uma taxa de 10 °C/min; e reaquecimento de 25 °C a 280 °C a uma razão de reaquecimento de 10°C/min. As amostras foram pesadas entre 10 a 15 mg e acondicionadas em cadinhos com tampas de alumínio,

conforme norma técnica ASTM D 3418-03. O gás nitrogênio utilizado nas análises possui grau de pureza de 99,99 % com nível de oxigênio menor que 1 ppm foi adquirido da empresa White Martins.

Figura 40: Equipamento para análise de DSC da Mettler Toledo.

(Fonte: Autor)

4.5.4. Análise Termogravimétrica (TGA) dos filmes

Foi utilizada a mesma metodologia da análise termogravimétrica para caracterização das nanopartículas de celulose.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com a literatura há diversos meios de obtenção da nanocelulose a partir de resíduos de material orgânico. A obtenção da nanocelulose a partir da matéria orgânica segue algumas etapas primordiais como deslignificação, branqueamento, hidrólise ácida e tratamento ultrassônico. A metodologia varia, sobretudo, de acordo com a fibra utilizada e utilização de diferentes reagentes e equipamentos.

5.1. Deslignificação, branqueamento e filtração

As duas metodologias de branqueamento (Figura 41) foram realizadas com objetivo de verificar a relação da quantidade de reagentes, NaOH e H₂O₂, com a alvura do produto obtido.

Figura 41: Branqueamento das fibras de celulose.

(Fonte: Autor)

O branqueamento das fibras de celulose se mostrou eficiente para a 2ª metodologia proposta. A segunda metodologia levou a obtenção de fibras de celulose com um grau de alvura significativamente maior do que a 1ª metodologia.

Nanopartículas com baixo grau de alvura, quando incorporadas à matriz polimérica, podem ocasionar mudança de coloração do filme processado.

Apesar da utilização de uma quantidade menor de reagentes, sobretudo hidróxido de sódio de pureza analítica, na 1ª metodologia, para as aplicações em embalagens para alimentos é importante que o material apresente um grau de alvura elevado.

Após branqueamento, parte da amostra, previamente filtrada e lavada, foi colocada na estufa a 60°C e uma segunda parte foi armazenada em embalagem vedada à temperatura ambiente. A amostra do material armazenado na estufa ficou totalmente seca e compactada conforme Figura 42, como uma espécie de casca de sorvete, diferentemente da amostra armazenada à temperatura ambiente.

Figura 42: Amostra de material celulósico compactada e seca após branqueamento.

(Fonte: Autor)

5.2. Hidrólise ácida e secagem.

Durante a etapa de hidrólise ácida, a adição de ácido sulfúrico foi realizada

lentamente com auxílio de funil de adição. A reação com H_2SO_4 é exotérmica e adição do reagente em uma só etapa eleva consideravelmente a temperatura provocando escurecimento das fibras de celulose. A adição de ácido sulfúrico é a etapa mais importante para obtenção das nanopartículas de celulose, o ataque químico com ácido sulfúrico nas regiões permite a formação das nanopartículas de celulose em meio ácido como mostrado na Figura 43.

O alto grau de homogeneidade e estabilidade da solução após neutralização é uma característica importante das nanopartículas, a não precipitação das partículas de celulose em meio aquoso é um indício da formação de nanopartículas. Após a hidrólise com ácido sulfúrico, obteve-se formação de cargas eletrostáticas negativas devido à presença de grupos sulfatos (SO_4^{2-}) na superfície das nanopartículas de celulose. Por repulsão eletrostática, os grupos sulfatos contribuem para o afastamento suficiente entre as partículas evitando a formação de nanopartículas aglomeradas.

Figura 43: Nanopartículas de celulose em meio aquoso.

(Fonte: Autor).

A Figura 44 mostra o aspecto das nanopartículas após secagem por liofilização e em estufa de circulação de ar.

Figura 44: Nanopartículas de celulose após secagem por liofilização (a) e em estufa com circulação de ar à 45°C (b).

(Fonte: Autor)

As nanopartículas de celulose após secagem por liofilização possuem aglomeração de menor intensidade quando comparada à secagem do nanomaterial em estufa com circulação de ar. Buscando manter o nível de alvura e evitar a aglomeração intensa das nanopartículas promoveu-se à secagem por liofilização em detrimento à secagem em estufa com circulação de ar. A degradação térmica da nanocelulose também tende à ocorrer de maneira mais suscetível por secagem em estufa com circulação de ar.

5.3. Espalhamento dinâmico de luz (DLS) sem tratamento ultrassônico

A análise de distribuição de tamanho das partículas de celulose em solução aquosa foi realizada 3 vezes consecutivas, nanocelulose em água 1, 2 e 3 conforme Figura 45.

Figura 44: Nanopartículas de celulose após secagem por liofilização (a) e em estufa com circulação de ar à 45°C (b).

(Fonte: Autor)

A partir da média das 3 medidas de distribuição de tamanho das partículas de celulose em água sem tratamento ultrassônico obteve-se uma tabela constando a relação entre diâmetro médio das partículas e frequência na amostra analisada, Tabela 7, e um histograma de distribuição do diâmetro médio das partículas de NC na forma de barras com desvio padrão conforme Figura 46.

Tabela 7: Relação entre diâmetro médio das partículas e frequência na amostra analisada.

Diâmetro médio das partículas (nm)	Frequência (%)
37.84	1.1
43.82	6.3
50.75	11.8
58.77	12.6
68.06	15.8
78.82	21.1
91.28	18.0
105.7	9.0
122.4	2.7
141.8	0.4
255.0	0.1
295.3	0.1
342.0	0.2
396.1	0.2
458.7	0.1
531.2	0.1
615.1	0.1
712.4	0.1
825.0	0.1

Figura 46: Histograma de distribuição do diâmetro médio das partículas de NC dispersas em água com desvio padrão.

A análise de DLS mostrou que para as 3 medidas realizadas, obteve-se partículas com ordem de grandeza de 100 nm e média de tamanho inferior à 100 nm de diâmetro, portanto, podemos caracterizar as partículas como nanopartículas. A nanocelulose é formada, sobretudo, pela parte cristalina da celulose e possui uma das dimensões, no mínimo, em escala nanométrica, isso explica o fato de 13,2 % das partículas em média possuírem tamanho maior à 100 nm.

5.4. Espalhamento dinâmico de luz (DLS) com tratamento ultrassônico após secagem da nanocelulose

A análise de distribuição de tamanho das partículas de celulose em solução foi realizada para amostras de nanocelulose após secagem via liofilização seguida de dissolução em solução de água/DMF/etanol na proporção 8:1:1 em volume. Tratamento ultrassônico de 10 e 30 minutos foi utilizado para efetuar dispersão das nanopartículas de celulose no solvente de acordo com a Figura 47. A tabela 8

mostra a relação entre o diâmetro médio das partículas e a frequência para as diferentes amostras analisadas.

Figura 47: Distribuição do tamanho de NC dispersas em água/DMF/etanol.

(Fonte: Autor)

Tabela 8: Relação entre diâmetro médio das partículas e frequência na amostra analisada para diferentes tempos de tratamento ultrassônico.

Diâmetro médio das partículas (nm)	Frequência (%) Tratamento ultrassônico de 10 minutos	Frequência (%) Tratamento ultrassônico de 30 minutos	Frequência (%) Sem tratamento ultrassônico
58.77	1,5	8,9	0
68.06	7,4	20,1	0
78.82	20,7	28	0
91.28	25,8	20,4	3,1
105.7	21,6	12,6	11,0
122.4	11,4	4,8	13,8
141.8	6,2	2,7	17,9
164.2	3,5	1,8	19,2
190.1	0,8	0,1	16,7
220.2	0,5	0	7,2
255.0	0	0	4,8
295.3	0	0	2,1
342.0	0	0	1,3
396.1	0,2	0,2	0,5
458.7	0,2	0,3	0,4
531.2	0,1	0,1	0,4
615.1	0	0	0,5
712.4	0	0	0,6
825.0	0	0	0,5

A análise de DLS das amostras de NC dispersas em água mostrou que após tratamento ultrassônico obteve-se partículas com ordem de grandeza inferior à 100 nm, diferentemente da amostra de celulose em água sem tratamento ultrassônico. O tratamento ultrassônico no tempo de 10 e 30 minutos permite a dispersão das

nanopartículas de celulose em solução de água/DMF/etanol. No tratamento ultrassônico por 30 minutos foi obtido um melhor controle do diâmetro médio das nanopartículas de celulose, há uma queda da polidispersão em relação ao tamanho médio das partículas quando há tratamento ultrassônico para a solução de celulose em água/DMF/etanol.

As informações dos valores referentes ao tamanho de partículas obtidas pelo DLS são superdimensionadas em relação ao método MET. Os diâmetros nas nanopartículas medidos por DLS considera o raio hidrodinâmico das nanopartículas, contendo partículas e a camada de solvatação hidrodinâmica.

5.5. Cálculo da Concentração e do Rendimento de nanocelulose

Para estimar a concentração de nanocelulose na suspensão obtida após neutralização, 50 alíquotas de 10 ml foram liofilizadas. Cada alíquota tinha em média 0,21g de NC totalizando 10,5g de NC. Para 50g do bagaço de cana previamente tratado obtém-se 10,5g de NC, resultando em um rendimento de 21%. O rendimento consideravelmente baixo, considerando que o bagaço de cana tratado já havia passado por uma primeira deslignificação, deve-se principalmente ao fato do descarte de sobrenadante contendo NC após cada centrifugação até alcançar a neutralidade.

5.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A figura 48 apresenta as micrografias das dispersões das partículas de nanocelulose em água. Foram feitas análises das dispersões de nanocelulose em água antes da secagem de acordo as imagens das Figuras 48 e 49, por liofilização e após liofilização e nova dispersão por tratamento ultrassônico por 30 minutos conforme Figuras 50 e 51.

Figura 48: Micrografia da nanocelulose obtida em MET: 6500 vezes de aumento antes da secagem.

(Fonte: Autor)

Figura 49: Micrografia da nanocelulose obtida em MET: 13000 vezes de aumento antes da secagem.

(Fonte: Autor)

Figura 50: Micrografia da nanocelulose obtida em MET: 6500 vezes de aumento após liofilização e nova dispersão por tratamento ultrassônico.

(Fonte: Autor)

Figura 51: Micrografia da nanocelulose obtida em MET: 13000 vezes de aumento após liofilização e nova dispersão por tratamento ultrassônico.

(Fonte: Autor)

Na Figuras 48, 49, 50 e 51 obtidas por MET, são apresentadas as micrografias obtidas por TEM dos nanoestruturas de celulose da fibra de bagaço de cana-de-açúcar em suspensão aquosa de concentração 0,03 g/mL. Estas imagens evidenciam a eficiência do tratamento de hidrólise ácida para a obtenção

da nanocelulose da fibra de bagaço de cana-de-açúcar, confirmando a presença das nanoestruturas nas suspensões, que consistem principalmente de fibrilas individuais de comprimento alongado e diâmetro na ordem de grandeza de nanômetros.

A existência de algumas fibras pouco alongadas em relação às demais pode ter explicação no controle da hidrólise ácida. A hidrólise ácida é um fator preponderante para a remoção da fase amorfa e formação dos nanofibras porém, a hidrólise ácida quando em excesso promove ataque nas regiões cristalinas da celulose promovendo encurtamento das fibras de acordo com Dufresne et al. [78].

O formato e as dimensões das nanofibras de celulose são muito similares nos dois casos estudados, tanto antes quanto após ultrassonicação precedida por liofilização, o que mostra a eficiência do método ultrassônico na re-dispersão e controle de tamanho das nanofibras em solução apesar da imagem da Figura 51 mostrar um estado de agregação maior quando comparado às demais micrografias.

De forma geral, as micrografias da solução de nanocelulose são consistentes com o modelo estrutural proposto para fibras de nanocelulose, apresentando comprimento (L) entre 50 e 150nm e diâmetro (D) entre 1 e 10 nm, possuindo dessa forma alta razão de aspecto (L/D), o que justifica o fato das nanofibras de celulose possuírem grande potencial para serem utilizadas como reforço em materiais nanocompósitos. Mesquita *et al.*[113], por meio das micrografias obtidas por TEM, obtiveram valores médios de comprimento (L) e largura (D) da nanocelulose de eucalipto de 145 ± 25 nm e $6,0 \pm 1,5$ nm, respectivamente, resultando razão de aspecto (L/D) de aproximadamente 24.

Como mostrado na análise de DLS, as partículas de celulose apresentam diâmetros menores do que 100nm, como pode ser observado na imagem de microscopia na Figura 48. Há inúmeros grupamentos hidroxílicos expostos ao longo de toda a cadeia das partículas de nanocelulose, portanto, inúmeras ligações de hidrogênio e aproximações físicas podem ser observadas de modo a conferir o aspecto de tubos entrelaçados observado na micrografia mostrada na imagem da micrografia.

5.7. Efeito de Birrefringência

A figura 52 apresenta fotografias da suspensão contendo água/álcool etílico/nanocelulose preparada para o ensaio de birrefringência evidenciando a presença de nanocristais de celulose.

Figura 52: Suspensão contendo água/álcool etílico/nanocelulose preparada (I) e teste de birrefringência utilizando polaroides com agitação da solução (II).

(Fonte: Autor)

A suspensão contendo água/álcool etílico/nanocelulose, quando visualizada por meio de polarizadores resultou em birrefringência da luz. Uma tensão na estrutura é gerada devido à presença de cargas superficiais das partículas de nanocelulose produzindo um centro de quiralidade, promovendo desta maneira um maior grau de organização das nanopartículas denominado arranjo anisotrópico líquido-cristalino nemático quiral [76,80,111].

5.8. Difratometria de Raio X (DRX)

A figura 53 apresenta as curvas obtidas por raios X para as amostras de bagaço de cana-de-açúcar e das fibras tratadas: celulose deslignificada (celulose 1), celulose pós-branqueamento (celulose 2) e nanocelulose.

Figura 53: Curvas obtidas por DRX.

(Fonte: Autor)

As curvas apresentadas apresentam picos característicos referentes à estrutura cristalina da celulose, o primeiro deles em $2\theta = 22,5^\circ$ como o pico de maior intensidade referente ao plano (002) representando material cristalino e um segundo pico em $2\theta = 16,5^\circ$ referente ao plano (110) representando material amorfo (am) de acordo com Rahimi et al. [114].

O índice de cristalinidade mostrado na Tabela 9 foi calculado a partir da intensidade máxima obtida no pico de cristalinidade principal do difratograma e da intensidade mínima localizada entre os dois picos cristalinos pela Equação 1 (Segal, 1959).

$$I_c = \frac{I_{(002)} - I_{(am)}}{I_{(002)}} \times 100 \quad (1)$$

IC = índice de cristalinidade, em porcentagem;

$I_{(002)}$ = pico de intensidade de difração representando o material cristalino próximo a $2\theta = 22,5^\circ$;

$I_{(am)}$ = pico de intensidade de difração representando o material amorfo próximo a $2\theta = 16,5^\circ$.

Tabela 9: Índice de cristalinidade para as amostras.

Amostra	$I_{(002)}$	$I_{(am)}$	IC (%)
Bagaço de cana-de-açúcar	351	185	47,2
Celulose 1	581	215	63,0
Celulose 2	2232	785	64,9
NC	3429	1030	70,1

A análise de difração de Raio X da celulose mostrou que as fibras são compostas de regiões cristalinas (altamente ordenada) e amorfas (desordenadas). As fibras de bagaço não tratadas possuem menor porcentagem de cristalinidade do que as fibras de bagaço de cana tratados, celulose e nanocelulose.

O pico de intensidade associado à celulose e NC ocorre devido à remoção de componentes da região amorfa com o consequente aumento do índice de cristalinidade. Estas regiões não têm fronteiras bem definidas, mas há um arranjo de transição no qual as cadeias têm menor orientação. Considerando que a hemicelulose e a lignina possuem estruturas amorfas, as amostras de celulose e NC possuem pouco ou nenhuma hemicelulose e lignina presentes. Pela semelhança da estrutura cristalina obtida para as quatro amostras analisadas pode-se afirmar que a deslignificação, o branqueamento e a hidrólise ácida não interferiram na estrutura cristalina da celulose, removendo apenas os componentes da fase amorfa e de caráter não celulósicos.

A cristalinidade máxima foi obtida na amostra de NC. No processo de hidrólise ácida, os íons hidrônio penetraram nas regiões amorfas da celulose, promovendo a clivagem hidrolítica permitindo a formação dos cristais de NC. Na região de maior domínio cristalino, a fibra tem maior desempenho mecânico como resistência à tração, porém o maior domínio cristalino também está associado à maior retenção de umidade. Moon et al. [76] relata que o índice de cristalinidade da celulose pode variar entre 45 e 88%.

5.9. Análise Termogravimétrica (TGA)

Na figura 54, são mostradas as curvas de perda de massa em função da temperatura para as amostras de bagaço de cana-de-açúcar e das fibras tratadas: celulose designificada (celulose 1), celulose pós-branqueamento (celulose 2) e nanocelulose.

Figura 54: Curvas de TG para as amostras de bagaço de cana-de-açúcar, celulose designificada (celulose 1), celulose pós-branqueamento (celulose 2) e nanocelulose.

(Fonte: Autor)

Em todas as amostras, ocorre uma perda inicial de massa de aproximadamente 4% devido à umidade presente em todas as composições. Devido às características hidrofílicas da celulose, há uma maior porcentagem de umidade na fibra tratada e na nanocelulose em comparação à composição de bagaço de cana-de-açúcar, já que as fibras estão mais expostas de acordo com Rahimi et al. [114].

A pirólise completa, reação de decomposição por meio do calor, começa em 320°C e vai até aproximadamente 400°C para o bagaço de cana-de-açúcar, a maior temperatura de decomposições dentre as quatro composições analisadas devido à presença de lignina que possui uma temperatura de decomposição mais elevada. A lignina é um retardante à oxidação devido à estabilidade conferida pelos diversos grupos aromáticos na molécula.

As amostras de celulose, 1 e 2, pirolisam à temperatura de 290°C à 350°C e 215°C à 365°C respectivamente, esse fato ocorre devido às dimensões menores das fibras e consequentemente menor área específica se comparado às fibras de bagaço de cana-de-açúcar. A celulose branqueada (celulose 1) possui uma menor temperatura de degradação devido à total ausência de lignina e hemicelulose, a total deslignificação das fibras de celulose ocorreu apenas após o branqueamento com solução de NaOH e peróxido de hidrogênio.

No caso da nanocelulose, a decomposição ocorre em temperatura mais baixa, partículas menores resultam em um grande número de cadeias de extremidade livre onde a decomposição ocorre mais facilmente. É possível distinguir duas regiões diferentes de decomposição, a primeira começa por volta de 185°C e termina em aproximadamente 240°C, nesse intervalo houve a substituição dos grupos hidroxila pelos grupos sulfatos ácidos na etapa de hidrólise ácida diminuindo a energia de ativação para a degradação da celulose. A amostra torna-se menos resistente à pirólise, ocorrendo reações de desidratação, liberando água e catalisando a sua decomposição. Na segunda etapa, de 240°C à 650°C, ocorre uma queda lenta e gradual de perda de massa em função da temperatura, nessa etapa ocorrem as quebras de ligação das moléculas de celulose mais internas, isto é, que não fizeram contato com o ácido sulfúrico na hidrólise ácida.

5.10. Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A figura 55 apresenta as curvas obtidas por FTIR para as amostras de bagaço de cana-de-açúcar e das fibras tratadas: celulose deslignificada (celulose 1), celulose pós-branqueamento (celulose 2) e nanocelulose.

Figura 55: Espectros obtidos por FTIR para as amostras de bagaço de cana-de-açúcar, celulose deslignificada (celulose 1), celulose pós-branqueamento (celulose 2) e nanocelulose.

(Fonte: Autor)

Os espectros de todas as amostras, Figura 55, mostraram bandas atribuídas aos grupos hidroxilas (estiramento -OH) entre 3500 e 3300cm⁻¹, grupos C-H com

deformação axial em 2900cm^{-1} e deformação angular entre 1400 e 1300 cm^{-1} , grupo C-O (deformação angular) correspondente aos álcoois primários entre 1200 e 1100 cm^{-1} , grupos C-O-C correspondente à vibração dos éteres presentes na estrutura dos anéis aromáticos de polissacarídeo entre 1100 e 1000cm^{-1} , ligações β -glicosídicas entre unidades de glicana em 900cm^{-1} .

As vacâncias criadas na estrutura da celulose após tratamento alcalino devido à remoção de lignina e hemicelulose ajuda a absorver a umidade, aumentando a concentração dos grupos -OH, intensidade do pico na faixa entre $3300 - 3500\text{ cm}^{-1}$ em todas as amostras de celulose em comparação com a amostra de bagaço de cana de acordo com Rahimi et al [114] que observou e interpretou espectros das amostras de bagaço de cana-de-açúcar, celulose e nanocelulose. O maior teor de umidade para a nanocelulose é provavelmente devido ao maior teor de celulose, componente altamente hidrofílico.

As bandas localizadas em 1600 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} , e 830 cm^{-1} são bandas relacionadas à presença de lignina. As bandas localizadas em 2900 cm^{-1} (estiramento C-H dos grupos CH_2 e CH_3), 1600 cm^{-1} (deformação angular de H-O-H de água absorvida) são bandas relacionadas à presença de hemicelulose. Estas bandas não estão mais presentes nos espectros FTIR de fibras de celulose (1 e 2) e NC. O desaparecimento dessas bandas está relacionado à remoção de hemicelulose e lignina de fibras de bagaço durante a extração química. O espectro de nanocelulose, no entanto, assemelha-se às de celulose após deslignificação.

5.11. Ensaio Mecânico de resistência à tração para os filmes de EVA/NC

Na figura 56 é apresentada a curva de tração *versus* deformação obtido por meio do ensaio de tração dos filmes de EVA e NC processados.

Figura 56: Ensaio de tração dos filmes de EVA, EVA/NC 1,0% e EVA/NC 3,0%.

(Fonte: Autor)

O comportamento da curva do EVA apresenta duas regiões típicas dos materiais termoplásticos: deformação elástica (primeira região), plástica até a ruptura (segunda região). Os compósitos de EVA/NC se deformam plasticamente até a ruptura e observa-se que o aumento do teor de NC leva a um aumento da resistência à tração e menor elongação do material. A adição de NC dentro de matrizes poliméricas termoplásticas usualmente resulta em diminuição da fragilidade do material. Na Tabela 10 estão descritos os resultados em relação à resistência à tração, deformação na ruptura, módulo Young e espessura dos filmes processados.

Tabela 10: Resultado dos ensaios mecânicos para os filmes processados.

Amostras	Espessura (mm)	Resistência à tração na ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Módulo Young (MPa)
EVA	2,1 ± 0,1	11,4 ± 0,9	807,1 ± 77,2	16,4 ± 0,5
EVA/NC 1 %	2,4 ± 0,1	12,0 ± 0,8	693,0 ± 68,7	19,7 ± 0,8
EVA/NC 3 %	2,3 ± 0,1	16,2 ± 1,6	621,1 ± 59,4	23,8 ± 1,1

Os dados de resistência à tração e módulo Young mostrados na Tabela 9 exibem um aumento dos valores de resistência dos compósitos de EVA/NC em relação ao EVA puro. A resistência à tração dos materiais compósitos reforçados com 1,0 % em massa de NC aumenta em média 5 % em relação à resistência do EVA puro e 42 % e média para o compósito reforçado com 3,0 % em relação ao EVA puro. O módulo de Young aumenta em média 20% para o compósito com 1,0 % e 45 % para o compósito com 3,0 % de NC em relação ao polímero puro. Isso indica que a quantidade de nanopartículas no material favorece a maior resistência à tração e maior módulo de Young. O módulo de Young e resistência à tração são diretamente influenciados pelo alto módulo de elasticidade das nanopartículas de celulose. A variação da resistência à tração e o módulo de elasticidade estão relacionados diretamente com a variação do índice de cristalinidade (I_c), ou seja, quanto maior a porcentagem de NC presente nas fibras mais cristalina a fibra é, deixando-a mais resistente.

Os dados de deformação na ruptura mostrados na tabela exibem uma queda nos valores para os compósitos em relação ao EVA puro. A deformação na ruptura dos materiais compósitos reforçados com 1,0 % de nanocarga tem queda de 14,1 % em relação ao EVA puro e queda de 23,0 % para o compósito de 3,0 % em relação ao polímero puro.

5.12. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os filmes de EVA/NC

As figuras 57, 58, 59, 60 apresentam as micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura das amostras de celulose e composto de EVA e NC.

Figura 57: Celulose obtida após deslignificação e branqueamento. Aumentos de 1000 vezes (a) e 10000 vezes (b).

(Fonte: Autor)

Figura 58: Copolímero de EVA. Aumentos de 500 vezes (a) e 20000 vezes (b).

(Fonte: Autor)

Figura 59: EVA/NC 1,0%. Aumentos de 500 vezes (a) e 20000 vezes (b).

(Fonte: Autor)

Figura 60: EVA/NC 3,0%. Aumentos de 500 vezes (a) e 20000 vezes (b).

(Fonte: Autor)

A partir da análise de tamanho de partícula e morfologia é possível observar que as partículas de celulose estão dispostas tanto transversal como longitudinalmente, apresentam forma cilíndrica e achatada com diâmetros menores

do que 100 μm , conforme observado na imagem de microscopia na Figura 57. A ampliação de 20000 vezes permite visualizar o modo de fratura das nanopartículas e da matriz, como também a possível disposição da NC dentro da matriz. As fraturas exibem pontos de fragilidade da matriz.

A superfície de um material compósito apresenta em sua estrutura a presença de fase dispersa e da matriz (EVA) e inevitavelmente há a presença de falhas e rachaduras. A fratura frágil está associada à concentração de tensão sobre cada ponto de falha, e quando o carregamento aplicado é maior que a resistência à tração máxima que o material suporta, o tamanho da falha aumenta consideravelmente até a ruptura do material.

A partir da análise da morfologia da superfície do compósito EVA/NC, observou-se boa dispersão das nanopartículas sob uma superfície altamente rugosa (a matriz de EVA), a taxa de cisalhamento aplicada durante o processo de extrusão do material foi suficiente para promover uma dispersão adequada das nanopartículas na matriz polimérica. A ausência de aglomerados no compósito pode justificar a eficiência da adição de nanocelulose em conferir reforço mecânico ao material.

5.13. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para os filmes de EVA/NC

A figura 61 apresenta as curvas de DSC, curvas de aquecimento, para os filmes de EVA e NC processados.

Figura 61: Curvas de DSC para as amostras de EVA, EVA/NC 1,0% e EVA/NC 3,0%.

(Fonte: Autor)

A partir dos resultados de DSC determinou-se o índice de cristalinidade (X_c) das amostras por meio da equação 2 utilizando o calor de fusão do polietileno 100% cristalino ($\Delta H_m = 293 \text{ J/g}$), valor sugerido por Preston et. al. ^[112].

$$X_c = (100 \times \Delta H_m) / \Delta H_{100\%} \quad (2)$$

X_c = índice de cristalinidade, em porcentagem;

ΔH_m = calor de fusão do material obtido por DSC;

$\Delta H_{100\%}$ = calor de fusão do polietileno 100% cristalino.

A tabela 11 indica os valores de temperatura de fusão, entalpia de fusão e índice de cristalinidade para as 3 amostras.

Tabela 11: Temperatura de fusão para as amostras: EVA, EVA/NC 1,0 % e EVA/NC 3,0 %.

AMOSTRAS	T_m (°C)	ΔH_m (J.g⁻¹)	X_c (%)	T_{C,onset} (°C)	T_C (°C)
EVA	98,5	81,6	27,8	72,4	77,6
EVA/NC 1,0%	94,6	85,1	29,0	73,7	78,5
EVA/NC 3,0%	94,8	86,5	29,5	73,1	78,4

T_m= temperatura de fusão; ΔH_m= entalpia de fusão; X_c = Índice de cristalinidade, T_g= transição vítrea T_{C,onset}= início da temperatura de cristalização; T_C= temperatura de cristalização.

A Figura 58 e a tabela 10 permitem a obtenção de informações a respeito do comportamento do EVA bem como a relação da adição de nanopartículas de celulose em EVA e a cristalinidade desse material. Foram observados dois picos endotérmicos, em intervalo de temperatura de 35°C a 95°C aproximadamente, que são tipicamente fusão dos cristais da fração cristalina.

Na tabela 10, observa-se que a temperatura de início de cristalização (T_{C,onset}) e o pico de cristalização (T_{C,peak}) aumentam após a incorporação de nanocelulose ao material. A amostra EVA/NC 3,0% apresentou maior grau de cristalinidade sugerindo uma boa afinidade do polímero com NC nesta proporção, os ensaios mecânicos supracitados confirmam esse comportamento, visto que o filme de EVA com 3,0% de NC apresentou maior resistência à tração na ruptura e maior módulo de Young.

Este comportamento também pode ser explicado pela boa dispersão da nanocelulose na matriz polimérica de EVA. As nanopartículas distribuídas homogeneamente pela matriz polimérica de EVA, como mostrado nas imagens da microscopia eletrônica de varredura dos filmes de EVA/NC, bem como a ausência de aglomerados significativos indicam um aumento da área superficial das nanopartículas de celulose, sugerindo a ação destas como agentes nucleantes, e resultando em um material nanocompósito com uma maior região cristalina.

5.14. Análise Termogravimétrica (TGA) para os filmes de EVA/NC

A figura 62 apresenta as curvas termogravimétricas e a tabela 12 os parâmetros de temperatura e perda de massa para os filmes de EVA e NC processados.

Figura 62: Curvas termogravimétricas para as amostras de EVA, EVA/NC 1,0% e EVA/NC 3,0%.

(Fonte: Autor)

Tabela 12: Parâmetros de temperatura e perda de massa para o EVA puro e os compósitos EVA/NC.

Amostras	T ₁ inicial (°C)	T ₂ inicial (°C)	T _{max} (°C)	Perda de Massa (%)
EVA	309,9	380,8	467,2	98,6
EVA/NC 1,0%	312,2	383,2	468,3	98,3
EVA/NC 3,0%	313,1	383,9	469,8	96,1

A partir da análise das curvas termogravimétricas de EVA e EVA/NC obtidas a uma taxa de aquecimento de 10°C/min pode-se observar duas etapas distintas e principais de decomposição térmica. A primeira etapa com pico de temperatura inicial de degradação térmica ocorre por volta de 330°C para o EVA e os compósitos de EVA/NC, e uma segunda etapa de degradação da ordem de 376°C para todos os materiais. A primeira etapa está relacionada à degradação do acetato de vinila (formação de ácido acético) enquanto a segunda etapa se refere à degradação da parte olefínica do copolímero (ligações C-C e C-H). Essa segunda etapa ocorreu à uma temperatura máxima de decomposição térmica de 467, 468 e 469°C para as mostras de EVA, EVA/NC 1,0 % e EVA/NC 3,0 % respectivamente.

A primeira etapa está relacionada à degradação do acetato de vinila (formação de ácido acético) enquanto a segunda etapa se refere à degradação da parte olefínica do copolímero (ligações C-C e C-H). Essa segunda etapa ocorreu à uma temperatura máxima de decomposição de 467, 468 e 469°C para as mostras de EVA, EVA/NC 1,0% e EVA/NC 3,0% respectivamente.

A porcentagem de resíduo foi da ordem de 1,4 % em massa para o EVA puro, da ordem de 1,7 % em massa para o compósito EVA/NC 1,0% de 3,9% para a amostra de EVA/NC 3,0%. Estes resultados sugerem que a adição de 1 e 3 % em massa de nanocelulose praticamente manteve a estabilidade térmica do EVA puro, uma vez que foi observado apenas um sensível aumento na primeira etapa da temperatura inicial de degradação térmica (T_1 inicial) do EVA/Nanocelulose quando comparado com o EVA puro.

6. CONCLUSÕES

A celulose é o polímero natural em maior abundância no planeta e nos últimos anos ganha destaque, não apenas como um material renovável, mas também como fonte para a obtenção de nanomateriais a partir da formação de nanocelulose.

Obteve-se um elevado grau de alvura para a celulose obtida a partir do bagaço de cana-de-açúcar após branqueamento sem a utilização de nenhum derivado do cloro, por um método não prejudicial ao meio ambiente. Os resultados

de DLS e MET mostraram que a hidrólise ácida foi eficiente para a obtenção da nanocelulose, material com pelo menos uma das dimensões menores à 100 nm.

O método de sonicação em solução com água/DMF/etanol se mostrou eficiente para um melhor controle do tamanho e dispersão das nanopartículas de celulose, visto à forte tendência destes se organizarem formando aglomerados, sobretudo após secagem do material.

Os resultados de DRX possibilitaram realizar a avaliação do grau de cristalinidade após a deslignificação, branqueamento e hidrólise ácida da fibra do bagaço de cana-de-açúcar. A deslignificação completa das fibras seguida de branqueamento e hidrólise ácida proporcionaram um aumento considerável na cristalinidade do material, de 47,2 % no material pré-lignificação para 70,1 % de cristalinidade para a NC.

Os resultados de FTIR possibilitaram realizar a avaliação das modificações químicas que ocorreram após a deslignificação, branqueamento e hidrólise ácida da fibra do bagaço de cana-de-açúcar confirmando a remoção da lignina e hemicelulose do material lignocelulósico inicial.

Após os processos de deslignificação, branqueamento e hidrólise ácida houve uma diminuição no desempenho em relação à degradação térmica, podendo assim a NC ser incorporada em um compósito polimérico até temperaturas por volta de 185 °C, sem sofrer degradação.

A alta rigidez da nanocelulose cristalina possibilitou melhoria nas propriedades mecânicas de filmes poliméricos com EVA/NC processados com a incorporação de 1,0 e 3,0 % de nanocelulose, quando comparado aos filmes de EVA puro. Os resultados de resistência à tração mostraram ganhos consideráveis na resistência à tração e módulo Young para os filmes de EVA processados com 1,0 e sobretudo com 3,0 % de NC em relação aos filmes obtidos com o polímero puro. Os resultados ainda mostram uma pequena perda de deformação na ruptura para os compósitos de EVA/NC, contudo esta perda não é suficiente para inviabilizar a aplicação final do filme flexível obtido.

O processamento por extrusão do EVA com a nanocelulose liofilizada possibilitaram uma dispersão homogênea das nanopartículas de NC na matriz polimérica, sem a formação de aglomerados, como mostrado nas micrografias

obtidas no microscópio eletrônico de varredura com foto emissão de campo para todos os materiais processados.

Portanto, com base nos resultados obtidos pode-se concluir que o processo de extração e tratamento de nanocelulose desenvolvido durante este trabalho é eficiente para a obtenção de nanocelulose cristalina adequada para a produção de filmes flexíveis pelo processo extrusão, um processo convencional utilizado industrialmente para a produção de filmes flexíveis para embalagens. Os filmes flexíveis de EVA reforçado com a nanocelulose cristalina obtidos apresentaram superiores resistência mecânica quando comparados ao filme produzido com o polímero puro e características adequadas para a aplicação no segmento de embalagens para alimentos.

7. TRABALHOS FUTUROS

Visando a continuidade deste projeto de pesquisa, com base nos resultados experimentais obtidos durante a realização desta tese, sugere-se como trabalhos futuros:

- Realizar a modificação química da nanocelulose cristalina obtida pela enxertia de metacrilato de glicidila (GMA) iniciada por radiação ionizante. Os processos de modificação química pela introdução de certos grupos funcionais podem resultar no aumento de interações físico-químicas com agentes específicos melhorando a compatibilidade da nanocelulose com matrizes poliméricas não polares;
- Estudar a influência da incorporação de nanocelulose cristalina nas propriedades de barreira ao oxigênio dos filmes flexíveis de EVA/NC;
- Avaliar a viabilidade de aplicação dos filmes flexíveis de EVA/NC obtidos de acordo com a metodologia desenvolvida neste trabalho, para o desenvolvimento de embalagens com baixa permeabilidade ao oxigênio para o acondicionamento de produtos sensíveis ao oxigênio;
- Estudar a aplicação da nanocelulose cristalina obtida para o desenvolvimento de filmes flexíveis biodegradáveis reforçados com nanocelulose para aplicação no segmento de embalagens para alimentos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR (ÚNICA). **Históricos de moagem de cana-de-açúcar, produção de açúcar, etanol e resíduos de bagaço de cana-de-açúcar no Brasil.** 2017/2018. Disponível em: www.unica.com.br/inicadata. Acesso em 07 jul. 2018.
2. NAKASHIMA, K., NISHINO, A., HORIKAWA Y., **The crystalline phase of cellulose changes under developmental control in a marine chordate,** Cellular and Molecular Life Sciences, (2011), 68, 1623.
3. KLEMM, D., HEUBLEIN, B., FINK, P., BOHN, A., **Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material,** Angewandte Chemie International Edition, (2005), 44, 3358.
4. HON, D. N-S, SHIRAISHI, N., **Wood and Cellulose Chemistry,** (1991), Marcel Dekker, Inc., New York.
5. BRINCHI, L.; COTANA, F.; FORTUNATI, E.; KENNY, J. M. **Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: technology and applications.** Carbohydrate Polymers, v. 94, p. 154-169, 2013.
6. TRAVALINI, A. P.; PRESTES, E.; PINHEIRO, L. A.; DEMIATE, I. M. **Nanocelulose de elevada cristalinidade extraída da fibra do bagaço de mandioca.** O Papel, v. 77, p. 73-80, 2016.
7. Revista PESQUISA FAPESP, **Alternativas de uma fibra vegetal,** v. 253, pg 70-73, março de 2017.
8. FAVIER, V.; CANOVA, G. R.; CAVAILLE, J. Y.; CHANZY, H.; DUFRESNE, A.; GAUTHIER, C.; **Nanocomposite materials from latex and cellulose whiskers.** *Polymers for Advanced Technologies*, v. 6, p. 351-355, 1995.

9. DURÁN, N., MATTOSO, L. H. C., MORAIS, P. C. **Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**, São Paulo, Artliber, 2006.
10. WIEBECK, H..HARADA, J. **Plásticos de Engenharia**. São Paulo: Artliber Editora, pg.265. 2005.
11. POUZADA A.S.; BERNARDO C.A., **“Introdução à Engenharia de Polímeros”**, Universidade do Minho, Braga, 1983.
12. SALVADOR, U, **“Química Orgânica 3”**, Editora Saraiva, 2000.
13. KROSHWITZ, J. **“Enciclopédia de los polímeros e ingeniería”**, John Willey & Sons, Nova York, Volume 17, 1985;
14. MANO, E. B.; MENDES, L.C. **Introdução a Polímeros**, São Paulo, Edgard Blucher Ltda, 2001.
15. CANEVAROLLO, S.V.Jr. In: **Ciência dos Polímeros. “Um texto básico para tecnólogos e engenheiros”**, Artliber Editora LTDA. p. 21–51, 91-106. São Carlos, 2006.
16. HEMAIS, C. A. Polímeros e a Indústria Automobilística. **Ciência e Tecnologia**. vol. 13, nº 2, p. 107-114, 2003.
17. SANT’ANNA J.A. E WIEBECK H., **“Plástico substituindo o metal na produção de peças: Como fazer a seleção de materiais nesta troca, tendências e exemplos”**, Plastshow 2006.

18. JENKINS W. A, HARRINGTON, J. P. Coffee. In: **PACKAGING foods with plastics**. Lancaster: **Technomic Publishing Company**. Inc.,1991. cap. 13, p. 189-195.

19. SOUSA, et al. **Tecnologia de embalagens e conservação de alimentos quanto aos aspectos físico, químico e microbiológico**. AGROPECUÁRIA CIENTÍFICA NO SEMIÁRIDO, V. 8, n. 1, p. 19-27, jan - mar, 2012.

20. MOURA, R.; BANZATO J. M. (1990); **Embalagem, Utilização & Containerização**; Editora Instituto IMAM, São Paulo; Brasil.

21. OLIVEIRA, N.T.E.; SILVA, M.A.; SOARES, R.T.R.N. et al. Exigências de proteína bruta e energia metabolizável para codornas japonesas machos criadas para a produção de carne. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, v.54, p.196-203, 2002.

22. ROBERTSON, G. L. **Food packing** – Principles and Practice, New York, Marcel Dekker, Inc.,1993.

23. SARANTÓPOLIS, C.I.G.L., OLIVEIRA, L.M., ANJOS, V.D.A., ALVES, R.M.V, ARDITO, E.F.G. **Embalagens Plásticas Flexíveis: Principais Polímeros e Avaliação de Propriedades**. 1ª edição. Campinas. 2002.

24. HARADA, J. Polímeros para embalagens. Apostila elaborada para o curso: Polímeros para Embalagens, promovido pela **Associação Brasileira de Polímeros** (ABPol). São Carlos. 2001

25. ORTIZ, A.V. **Avaliação de propriedades mecânicas e de barreira a gases em embalagem plástica multicamada composta de polietileno de baixa densidade e poliamida tratada com radiação ionizante**. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo. 2005.

26. **Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST).** Disponível em <http://www.abiplast.org.br/>. Acesso em 10 nov. 2016.
27. BLUMA G.. Avaliação da incorporação de resíduo de poli(etileno-co-acetato de vinila) em borracha nitrílica. **Polímeros**, São Carlos, v. 13, n. 1, p. 54-63, Jan. 2003.
28. LEITE, L.F.M. **Estudos de preparo e caracterização de asfaltos modificados por polímero.** Tese Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1999.
29. ALENCAR, A. V. **Estudo das propriedades do cimento asfáltico de petróleo modificado por copolímero de etileno e acetato de vinila (EVA).** Dissertação. Departamento de Química Orgânica e Inorgânica. Universidade Federal do Ceará. 2005.
30. ROMAN, A. **Polietileno PEBD Processo de Transformação.** Edição, São Paulo, SP. Ed. Érica, 1997.
31. MOURA. E.A.B. **Avaliação do desempenho de embalagens para alimentos quando submetidos a tratamento por radiação ionizante.** Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, p. 23. 2006.
32. TARLEY, C. R. T.; FERREIRA, S. L. C.; ARRUDA, M. A. Z. Use of modified Rice husks as a natural solid adsorbent of trace metals: characterization and development of an on-line preconcentration system for Cadmium and lead. **Microchemistry Journal**. v.77, p. 163. 2011.

33. CASTRO, H. F. **Processos Químicos Industriais II**. Faculdade de engenharia química de Lorena. Departamento de engenharia química. Anotações Apostila 4, 2001.

34. SILVA R., SHIRANI K., HARAGUCHI, EDVANI C., RUBIRA. A.F.; Aplicações de fibras lignocelulosicas na Química de polímeros e em compósitos, **Quimica Nova**, Vol. 32, No. 3, 661-671, Universidade Estadual de Maringá, PR, 2009.

35. CARDOSO, A. A.; MACHADO, C. M. D.; PEREIRA, E. A.; **Química Nova na Escola**, 2008, nº 28, 9.

36. NUNES, A. A.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; **Bioresource Technology**. 2009, 100, 1786.

37. KARAGÖZ, S.; TAY, T.; UCAR, S.; ERDEM, M.; **Bioresource Technology**. 2008, 99, 6214.

38. GARG, U.; KAUR, M. P., JAWA, G. K.; SUD, D.; GARG, V. K.; **Journal of Hazardous Materials**. 2008, 154, 1149.

39. KAIKAKE, K.; HOAKI, K.; SUNADA, H.; DHAKAL, R. P.; BABA, Y.; **Bioresource Technology**. 2007, 98, 2787.

40. BOUCHER, J.; STEINER, Z.; MARISON, I. W.; **Water Resources**. 2007, 41, 3209.

41. TAN, I. A. W.; HAMEED, B. H.; AHMAD, A. L.; **Chemical Engineering Journal**. 2007, 127, 111.

42. CRINI, G.; **Bioresource Technology**. 2006, 97, 1061.

43. SANTOS, A. M.; **Estudo de Compósitos Híbridos Polipropileno/Fibras de Vidro e Coco para Aplicações em Engenharia**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2006.

44. BRASILEIRO, L. B.; COLODETTE, J. L.; VELOSO, D. P. A utilização de perácidos na deslignificação e no branqueamento de polpas celulósicas. **Quim. Nova, Vol. 24, n. 6, p. 819-829, 2001.**

45. CORREA, A. C. **Preparação de nanofibras de celulose a partir de fibras de curauá para desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos com EVA**. 2010, 153p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) - Universidade Federal de São Carlos.

46. MOREIRA, F. K. **Desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos biodegradáveis a partir de pectina, amido e nanofibras de celulose**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) - Universidade Federal de São Carlos.

47. TEODORO, K. B. R.; TEIXEIRA E. M.; CORRÊA, A. C.; CAMPOS, A.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Whiskers de Fibra de Sisal Obtidos sob Diferentes Condições de Hidrólise Ácida: Efeito do Tempo e da Temperatura de Extração. **Polímeros, vol. 21, nº 4, p. 280-285, 2011.**

48. **COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB)**, disponível em www.conab.gov.br/>. Acesso em 01 dezembro. 2016.

49. **INSTITUTO CUBANO DE INVESTIGACIONES DE LOS DERIVADOS DE LA CAÑA DE AZÚCAR (ICIDCA)**. Manual de los derivados de la caña de azucar. 1990. 447p.

50. SILVA, V.L.M.M.; GOMES, W.C; ALSINA, O.L.S. **Utilização do bagaço de cana açúcar como biomassa adsorvente na adsorção de poluentes**

orgânicos. Campina Grande: Universidade Estadual da Paraíba, Departamento de Química, 2007. 6p.

51. BOLOGNA-CAMPBELL, I. **Balanço de nitrogênio e enxofre no sistema solocana-de-açúcar no ciclo de cana-planta**. 112 p. Tese (Doutorado em Agronomia - Solos e Nutrição de Plantas), Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.

52. HAMERSKI F. **Estudo de variáveis no processo de carbonatação do caldo de cana-de-açúcar**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal do Paraná. 19 p. 2009.

53. VASCONCELOS, J. N. **Derivados da cana-de-açúcar**. STAB: açúcar, álcool e subprodutos, v. 20, n. 3, p. 16-18, 2002.

54. COSTA, M.C.G. **Distribuição e crescimento radicular em soqueiras de cana-de-açúcar: dois cultivares em solos com características distintas**. 88 p. Tese (Doutorado em Agronomia) Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

55. PEREZ. **Production of Cellulose Micro- and Nano-Fibers: State of the art**. Institut Technologique FCBA, Grenoble, France. 2005.

56. ARAÚJO, J. R.; WALDMAN, W. R.; DE PAOLI, M. A.; **Polymer Degradation. And Stability**. 2008, 93, 1770.

57. SILVA, A. C. **Estudo da durabilidade de compósitos reforçados com fibras de celulose**. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2002.

58. BRASILEIRO, L. B.; COLODETTE, J. L.; PILÓ-VELOSO, D.; A utilização de perácidos na deslignificação e no branqueamento de polpas celulósicas. **Quimica. Nova** 2001, 24, 819.

59. SAJITH S, PRIJI P, SREEDEVI S, BENJAMIN S. **An overview on fungal cellulases with an industrial perspective.** J Nutr Food Sci. 2016; 6: 461.

60. IOELOVICH, M.; IVULONOK, Z. Study of Structure-Strength Relationship for Cellulose Fibers and Films. **Wood Chemistry.** 1987.

61. BAPTISTA, C.; ROBERT, D.; DUARTE, A. P.; **Bioresource Technology.** 2008, 99, 2349.

62. RAPPE, C.; ANDERSSON, R.; BERGQVIST, P. A.; BROHEDE, C.; HANSSON, M.; KJELLER, L. O.; LINDSTROEM, G.; Marklund, S., Nygren, M.; **Chemosphere** 1987, 16, 1603.

63. ERIKSSON, K. E. L.; **Wood Science and Technology.** 1990, 24, 79.

64. BOWEN, I. J.; SHU, J. C. L.; **Tappi Journal.** 1990, 73, 205.

65. BYRD, M. V.; GRATZL, J. S.; SINGH, R. P.; **Tappi Journal.** 1992, 75, 207.

66. SIQUEIRA, J. L.; FILHO, L. L. **Branqueamento de polpa Kraft de Eucalipto – O papel do peróxido de hidrogênio.** Solvay. 2003.

67. VÁZQUEZ, G.; GONZÁLEZ-ÁLVAREZ, J.; RODRIGUEZ, E. M.; FREIRE, S.; ANTORRENA, G.; **Bioresource Technology.** 81, 141. 2002.

68. GARCIA-CUBERO, M. T.; González-Benito, G.; Indacoechea, I.; Coca, M.; Bolado, S.; **Bioresource Technology.** 100, 1608. 2009.

69. HUANG, G. L.; SHI, J. X.; LANGRISH, T. A. G.; **Journal of Cleaner Production**, 16, 1287. 2008.

70. ABOU-YOUSEF, H.; EI-SAKHAWY, M.; KAMEL, S.; **Industrial Crops and Products**, 21, 337. 2005.

71. TEIXEIRA, L. C.; LINDEN, J. C.; SCHROEDER, H. A.; **Renewable Energy** 1999, 16, 1070.

72. JIMÉNEZ, L.; RAMOS, E.; DE LA TORRE, M. J.; PÉREZ, I.; FERRER, J. L.; **Bioresource Technology**. 2008, 99, 1474.

73. COLODETTE, J. L. **Utilização do peróxido de hidrogênio no branqueamento de polpa Kraft de eucalipto**. Dissertação de Mestrado. Viçosa MG. 1981.

74. LORAS, V. **Pulp and Paper**. 3th ed. New York, John Wiley & Sons. 1980.

75. PAPAGEORGES, G., LOGAN, W. R., LEDEUX, P. PLUMET, E.L. Atuais aplicações industriais do peróxido de hidrogênio no branqueamento de pasta Kraft. **12º Congresso anual da Associação Brasileira de Celulose e Papel (ABCP)**, São Paulo, 1979.

76. MOON, R. J. et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society reviews**, v. 40, n. 7, p. 3941-94, doi:10.1039/c0cs00108b, 2011.

77. SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. (2010) Cellulosic bionanocomposites: a review of preparation, properties and applications. **Polymers**, vol. 2, pp. 728–765.

78. DUFRESNE, A. (2013) Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. **Materials today**, vol 16, ed. 6, pp. 220–227.

79. MARCOS, M.; KISSI, N. E.; DUFRESNE, A. (2014) Cellulose nanocrystals and related nanocomposites: Review of some properties and challenges. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, vol. 52, ed. 12, pp. 791–806.

80. SAMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. (2005) Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. **Biomacromolecules**, vol. 6, ed. 2, pp. 612–626.

81. HUBBE, M. A., ROJAS, O. J., LUCIA, L. A., SAIN, M. (2008). “Cellulosic - A review.” **BioResources** 3 (3), 929-980.

82. BRAUN, B.; DORGAN, J. R.; CHANDLER, J. P.; **Biomacromolecules** 2008, 9, 1255.

83. KAMEL, S. Nanotechnology and its applications in lignocellulosic composites: A Mini Review. **eXPRESS Polymer Letters**, v.1, n.9, p. 546–575, 2007.

84. ROSA, M. F.; MEDEIROS, E.S.; MALMONGE, J.A.; GREGORSKI, K.S.; WOOD, D.F.; MATTOSO, L. H. C.; GLENN, G.; ORTS, W.J.; IMAM, S.H. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, 2010.

85. ORTS, W.J.; SHEY, J.; IMAM, S.H.; GLENN, G.M.; GUTTMAN, M.E.; REVOL, J.F. Application of Cellulose Microfibrils in Polymer Nanocomposites. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 13, n. 4, Oct. 2005.

86. IOELOVICH, M., and Leykin, A. (2008). "Structural investigations of various cotton fibers and cotton celluloses," **BioResources** 3 (1).

87. KLEMM, D.; KRAMER, F.; MORITZ, S.; LINDSTRÖM, T.; ANKERFORS, M.; GRAY, D.; DORRIS, A. Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. **Angewandte Chemie**, v.50, p.5438 – 5466, 2011.

88. KALIA, S.; DUFRESNE, A.; CHERIAN, B. M.; KAITH, B.S.; AVÉROUS, L.; NJUGUNA, J.; NASSIOPOULOS, E. Cellulose-based bio- and nanocomposites: a review. **International Journal of Polymer Science**, 2011, 35p.

89. WHITESIDES, G. M.; Nanoscience, Nanotechnology, and Chemistry. **Nanoscience and chemistry** 2005, 1, 172.

90. MANDAL, A.; CHAKRABARTY, D. Studies on the mechanical, thermal, morphological and barrier properties of nanocomposites based on poly(vinyl alcohol) and nanocellulose from sugarcane bagasse. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Vol.20, No.2, 462-473. 2014.

91. SAMIR, M. Cellulose nanocrystals reinforced poly(oxyethylene). **Polymer Journal**, v. 45, n. 12, p. 4149-4157, 2004.

92. VAN DEN BERG, O., CAPADONA, J. R., WEDER, C. Preparation of Homogeneous Dispersions of Tunicate Cellulose Whiskers in Organic Solvents. **Biomacromolecules**. 8: 1353-1357. 2007

93. KVIEN, I., TANEM, B. S., OKSMAN, K. Characterization of Cellulose Whiskers and Their Nanocomposites by Atomic Force and Electron Microscopy. **Biomacromolecules**. 6: 3160-3165. 2005.

94. DUBIEF, D.; SAMAIN, E.; DUFRESNE, A. Polysaccharide Microcrystals Reinforced Amorphous Poly(β -hydroxyoctanoate) Nanocomposite Materials. **Macromolecules**, 32, 5765. 1999.

95. DUFRESNE, A.; KELLERHALS, M. B.; WITHOLT, B.; Multifunctional and Nanoreinforced Polymers for Food Packaging. **Macromolecules**, 32, 7396. 1999.

96. DUFRESNE, A.; COMPOS. Mechanical, thermal, and barrier properties of methylcellulose. **Interfaces**, 10, 369. 2003.

97. ANGLES, M. N.; DUFRESNE, A.; Plasticized Starch/Tunicin Whiskers Nanocomposites. 1. Structural Analysis. **Macromolecules**, 33, 8343. 2000

98. NOSHIKI, Y.; NISHIYAMA, Y.; WADA, M.; KUGA, S.; MAGOSHI, J.; Mechanical Properties of Silk. Fibroin-Microcrystalline Cellulose Composite Film. **Applied. Polymer Science Journal**. 86, 3425. 2009

99. SILVA, D. J., D'ALMEIDA. M. L., Nanocristais de celulose. **Peer Reviewed Article**. 2009.

100. WANG, S., CHENG Q. A novel process to isolate fibrils from cellulose fibers by high-intensity ultrasonication, Part 1: Process optimization. **Journal of applied polymer science** 113 (2), 1270-1275. 2009

101. CAMARGO, M. **Estudos preliminares sobre a produção de nanocelulose a partir de algodão “never dried” utilizando hidrolise enzimática seguida de sonicação com ultrassom**. Dissertação (Mestre em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas. pg. 61, 2011.

102. WONG, Shen-siung; KASAPIS, Stefan; TAN, Yanfang Mabelyn. Bacterial and plant cellulose modification using ultrasound irradiation. **Carbohydrate Polymers**, [s. L.], p.1-24, 2009.

103. JOERSBO, M. BRUNSTEDT, J. Direct gene transfer to plant protoplast by mildsonication. **Plant Cell Reports**, Berlin, v9, p 230-234, 1992.

104. FRIZZEL, L.A. Biological effects of acoustic cavitation. In SUSLICK, K. Ultrasound, its Chemical, physical and biological effects. **Weinheim VCH**, p. 287-303, 1988.

105. TADMOR, Z & GOGOS, C. G. **Principles of Polymer Processing**, John-Wiley, New York, 2006. 961 p.

106. JAYANARAYANAN, K.; THOMAS, S.; JOSEPH, K. Morphology, static and dynamic mechanical properties of in situ microfibrillar composites based on polypropylene/poly (ethylene terephthalate) blends. Composites Part A: **Applied Science and Manufacturing**. V. 39, p. 164-175, 2008.

107. NAKAYAMA, Y; TAKEDA, E.; SHIGEISHI, T.; TOMIYAMA, H.; KAJIWARA T. Melt-mixing by pitched-tip kneading disks in a co-rotating twin-screw extruder. **Chemical Engineering Science**, v. 66, p. 103-110, 2011.

108. MORITA, R. Y.; RICHART, F. S.; BARBOSA, R. V.; KLOSS, J. R. **Influência da adição de nanoargila organofílica livre de sal de amônio nas propriedades mecânicas e na biodegradação do ecoflex**, Anais do 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, Campos do Jordão, São Paulo, 2011.

109. SENANAYAKE, S.A.; CLARKE, B. A implified twin screw co-rotating food extruder: design, fabrication and testing. **Journal of food Engineering**, v. 40, p. 129-137, 1999.

110. RUVOLO-FILHO, A. e PELOZZI, T. L. A. **Correlation between Onset Oxidation Temperature (OOT) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) for monitoring the restabilization of Recycled Low-density Polyethylene (LDPE).** *Polímeros* [online]. 2013, vol.23, n.5, pp.614-618.

111. HABIBI, Y., LUCIA, L.A. and ROJAS, O.J. Cellulose Nanocrystals Chemistry, Self-Assembly, and Applications. **Chemical Reviews**, 110, 3479-3500. (2010)

112. PRESTON, C.M., AMARASINGHE, G., HOPEWELL, J.L., SHANKS, R.A., MATHYS, Z., Evaluation of polar ethylene copolymers as fire retardant nanocomposite matrices. **Polymer Degradation and Stability**, 84, 533-544. 2004.

113. MESQUITA, J.; DONNICI, C.; PEREIRA, F.; Biobased nanocomposites from layer-by-layer assembly of cellulose nanowhiskers with chitosan **Biomacromolecules**, 11, 473. 2010.

114. RAHIMI K. S.; BROWN R. J.; TSUZUKI, T; RAINEY, T. J; A comparison of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibers extracted from bagasse using acid and ball milling methods. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, 7(3), 2016.