LETÍCIA MOTA DE OLIVEIRA

**CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO DE BORRACHA NATURAL
REFORÇADO COM NANOCRISTAIS DE CELULOSE**

São Paulo

2017

LETÍCIA MOTA DE OLIVEIRA

**CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO DE BORRACHA NATURAL
REFORÇADO COM NANOCRISTAIS DE CELULOSE**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para a obtenção de título de Mestre em
Ciências.

São Paulo

2017

LETÍCIA MOTA DE OLIVEIRA

**CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO DE BORRACHA NATURAL
REFORÇADO COM NANOCRISTAIS DE CELULOSE**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a obtenção de
título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração:

Engenharia Metalúrgica e de Materiais

São Paulo

2017

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

Oliveira, Letícia

CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO DE BORRACHA NATURAL
REFORÇADO COM NANOCRISTAIS DE CELULOSE / L. Oliveira -- versão
corr. -- São Paulo, 2017.
108 p.

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

1.Nanocelulose 2.Borracha natural 3.Hidrolise ácida 4.Nanocompósito
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de
Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, queria agradecer aos meus pais pelo amor incondicional, carinho, dedicação e por terem me apoiado em todas as minhas decisões. Aos meus irmãos Bruno e Matheus por também me apoiarem na realização desse trabalho. E ao meu noivo Ricardo pelo companheirismo, e toda força nos momentos difíceis, além de ter me ajudado revendo os erros de português dessa dissertação.

À Prof.^a Dra. Ticiane Sanches Valera pela orientação, por sempre ter compartilhado conhecimentos, além do apoio ao longo deste trabalho. Também queria agradecer por ter me acolhido, e permitir que eu realizasse um grande sonho de fazer mestrado na USP.

Aos meus queridos amigos e colegas do Laboratório de Polímeros (LabPol). Queria agradecer a Carla por ter tido a paciência de ter me ensinado sobre o universo da nanocelulose. A Suellen por ter completado meu ensinamento, e estar comigo no laboratório fazendo as primeiras tentativas. Também quero agradecer ao Lucas, pelas orientações, pelas broncas por não estar utilizando todos os EPI, por ter me ajudado a “entrar” no mundo das borrachas e passar tardes no misturador aberto. Agradecer a Natália por me ajudar nas análises térmicas. Ao Kleber e ao Eder por toda ajuda técnica. Também quero agradecer a Natalia Barros pela amizade. Pela Pâmela que entrou no laboratório ajudando todo mundo. Obrigado a todos por tornarem esse laboratório um ótimo lugar de trabalho.

Aos técnicos Danilo e Rubens, Departamento de Engenharia de Materiais, pela dedicação e apoio em todos os momentos!

Ao técnico Veríssimo pelas imagens de MEV e por todas as tentativas anteriores, obrigada pela paciência!

Ao técnico Adão, Faculdade de Medicina da USP, pelas imagens de MET.

Ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), por permitir a realização dos ensaios de AFM e XPS.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais: Cristina, Vera, Ivo, Lívio, Patrícia, Suellen, Rafael e Gilberto pela disposição, dedicação e apoio.

À Prof.^a Dra. Vera R. Leopoldo Constantino, Instituto de Química da USP, obrigada pela utilização da centrífuga. Em especial, ao técnico Armando, por toda disponibilidade, compreensão e ajuda!

À Capes pelo suporte financeiro.

RESUMO

Dentre os materiais de fontes naturais e renováveis, a celulose se destaca pela sua abundância, podendo ser encontrada em diversos organismos vivos, como plantas, amebas, bactérias, fungos e alguns animais marinhos. Suas dimensões podem ser reduzidas por quebra das cadeias amorfas, com possibilidade de atingir escalas nanométricas, obtendo-se assim as chamadas nanopartículas de celulose ou nanocelulose. Devido à alta cristalinidade, a nanocelulose possui altos valores de módulo elástico, proporcionando alta capacidade de reforço em matrizes poliméricas, combinados com baixo peso, área superficial elevada e biodegradabilidade. A borracha natural é uma matéria-prima de fonte natural, sendo extraída das seringueiras na forma de látex - dispersão coloidal de partículas de borracha e substâncias não-borrachas em um meio aquoso, com aspecto leitoso. No presente trabalho foram estudados compósitos de borracha natural e nanocelulose. Inicialmente, foi realizada uma análise do látex de nacionalidade brasileira, centrifugado, contendo 60% em massa de sólidos. Os resultados de caracterização do látex centrifugado comercial, a qual consistiu na análise de concentração de sólidos totais e na medida do pH, estavam de acordo com os dados apresentados pelo fornecedor. Além disso, a análise de distribuição de tamanho de partícula indicou que o material apresenta uma população, com tamanho médio de 1,0 μm . A borracha coagulada com ácido acético apresentou, após mastigação em cilindro aberto, viscosidade Mooney e extrato acetônico igual a, respectivamente, 52,8 e 2,57%. As nanoceluloses foram obtidas por hidrólise com ácido ortofosfórico (NC P) e sulfúrico (NC S), sendo classificadas como nanocristal de celulose (NC). NC P apresentaram comprimento médio, razão de aspecto e cristalinidade igual a, respectivamente, 270 ± 89 nm, 50 ± 24 e 78%; e as NC S apresentaram 209 ± 51 nm, 29 ± 10 e 75%.. Os compósitos de borracha natural com nanocristais de celulose apresentaram, nos ensaios de tração, aumentos nos valores de todas as propriedades analisadas, quando comparados à borracha natural pura. Ao adicionar-se 10 phr de nanocelulose preparada com ácido fosfórico na borracha natural, os valores de resistência à tração na ruptura, alongamento na ruptura e módulo a 300% aumentaram, respectivamente, em 90%, 16% e 52%. Já com a adição de 10 phr de NC S, essas propriedades aumentaram, respectivamente, em 68%, 5% e 109%. O mesmo foi observado para a dureza Shore A. Com a adição de 10 phr de nanocelulose obtida por ácido fosfórico à composição da borracha natural, a dureza Shore A aumentou em cerca de 22%; já com a adição de 10 phr de NCs S, a dureza da borracha natural aumentou em 36%.

Palavras-chave: nanocelulose, borracha natural, hidrólise ácida, nanocompósito

ABSTRACT

Among the natural and renewable sources' materials, cellulose stands out for its abundance, it can be found in many living organisms, such as plants, amoebas, bacteria, fungi and some marine animals. Its dimensions can be reduced by breaking the amorphous chains, with the possibility of reaching nanometric scales, obtaining the nanocellulose or cellulose nanoparticles. Due to the high crystallinity, the nanocellulose has high elastic modulus value, providing high reinforcement capacity combined with low weight, high surface area and biodegradability. Natural rubber is a raw material from a natural source, extracted from the latex - colloidal dispersion of rubber particles and non-rubbers in a milky-looking aqueous solution. At this work, composites of natural rubber and nanocellulose were studied. Initially, a Brazilian centrifuged latex with 60% of its weight in solids was characterized, by analyzing if the total solids concentration and the pH measurement is in agreement with the data presented by the supplier. In addition, particle size distribution analysis demonstrated that the material had an average size of 1.0 μm . Then, the mastication in the open cylinder and the Mooney viscosity and acetone extract was measured and them were equal to, respectively, 52.8 and 2.57%. The nanocelluloses obtained by hydrolysis with phosphoric and sulfuric acids are classified as cellulose nanocrystal. NC P present average length, aspect ratio and crystallinity equal to 270 ± 89 nm, 50 ± 24 and 78%; and the NC S had 209 ± 51 nm, 29 ± 10 and 75%. In the tensile test, it was observed that there was an increase in all the mechanical properties analyzed for natural rubber when adding the nanocellulose in its composition. By adding 10 phr of prepared nanocellulose with phosphoric acid in the natural rubber the values of tensile strength at rupture, strain at rupture and modulus at 300% increased, respectively, by 90%, 16% and 52%. When added 10 phr of NC S, these properties increased, respectively, by 68%, 5% and 109%. The same was observed for Shore A hardness. When adding 10 phr of nanocellulose obtained by phosphoric acid in its composition, the Shore A hardness increased by about 22%; When adding 10 phr of NCs S, the hardness increased by 36%.

Keywords: nanocellulose, natural rubber, acid hydrolysis, nanocomposite

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 - Obtenção do látex: a) cortes superficiais na seringueira, e b) látex sendo extraído.....**Error! Bookmark not defined.**
- Figura 2 - Estruturas químicas do poli-isopreno na forma *trans* e *cis*..... **Error! Bookmark not defined.**
- Figura 3 - Estrutura química do poli-isopreno.....**Error! Bookmark not defined.**
- Figura 4 - Possível estrutura das ligações cruzadas da borracha natural não reticulada.....**Error! Bookmark not defined.**
- Figura 5 - Representação esquemática do processo de vulcanização da borracha: a) cadeias de poli-isopreno antes da formação das ligações cruzadas; e b) e a mesmas cadeias depois da reticulação, apenas com enxofre. **Error! Bookmark not defined.**
- Figura 6 - Rota do processo de vulcanização. ...**Error! Bookmark not defined.**
- Figura 7 - Esquema de um misturador externo. ..**Error! Bookmark not defined.**
- Figura 8 - Estrutura química da celulose.....**Error! Bookmark not defined.**
- Figura 9 - Ilustração das regiões amorfas e cristalinas que compõem a fibra de celulose.**Error! Bookmark not defined.**
- Figura 10 - Métodos de transformação da celulose nativa em diferentes tipos de polimorfismo.**Error! Bookmark not defined.**
- Figura 11 - Curvas de difração de raios X para os diferentes polimorfismos da celulose.**Error! Bookmark not defined.**
- Figura 12 - Morfologias dos principais tipos de nanopartículas de celulose: a) Imagem obtidas por MEV (Microscopia eletrônica de varredura) da MFC que foi desaglomerado; b) imagem obtidas por MET (Microscopia eletrônica de transmissão) de NFC; e c) imagem obtida por MET da NCC/NWC. **Error! Bookmark not defined.**
- Figura 13 - a) idealização das microfibras de celulose mostrando as regiões amorfas e cristalinas e b) nanocristais de celulose após hidrólise ácida, com remoção das regiões desordenadas.**Error! Bookmark not defined.**

Figura 14 - Ilustração esquemática da secção transversal da estrutura cristalina das NCC, mostrando os planos das superfícies terminais.**Error! Bookmark not defined.**

Figura 15 - Representação dos grupos funcionais na superfície de nanocelulose após a hidrólise ácida com ácido sulfúrico e clorídrico.**Error! Bookmark not defined.**

Figura 16 – Fluxograma de obtenção de NC P ...**Error! Bookmark not defined.**

Figura 17 - Etapa inicial da hidrólise: a) papel cortado em tiras de 5mm; b) umedecido; e c) triturado.....**Error! Bookmark not defined.**

Figura 18 - Etapa intermediária da hidrólise: a) preparação do banho de gelo; b) mistura após adição do ácido.....**Error! Bookmark not defined.**

Figura 19 - Etapa final da hidrólise: a) montagem do aparato experimental; b) coloração e textura inicial da reação; c) coloração e textura final da reação.**Error! Bookmark not defined.**

Figura 20 - Sobrenadante e precipitado nos ciclos de centrifugação: a) antes da centrifugação; b) após primeiro; c) segundo; d) terceiro; e e) quarto ciclo. **Error! Bookmark not defined.**

Figura 21 - Aparato experimental montado para a diálise.**Error! Bookmark not defined.**

Figura 22 – Fluxograma para obtenção de NC S **Error! Bookmark not defined.**

Figura 23 - Mistura do látex centrifugado e a dispersão de nanocelulose.. **Error! Bookmark not defined.**

Figura 24 - a) materiais utilizados na coagulação; b) mistura de látex e solução de nanocelulose; c) início da coagulação com formação de precipitado ao redor do bastão de vidro; d) coagulação total e obtenção da amostra coagulada (“bolas”).....**Error! Bookmark not defined.**

Figura 25 - a) Amostra esférica de borracha natural sendo lavada com água deionizada; b) depois de 5 dias de lavagem**Error! Bookmark not defined.**

Figura 26 - a) prensa hidráulica; e b) molde.....**Error! Bookmark not defined.**

Figura 27 - Curva da distribuição de tamanho de partículas de borracha natural em látex.....**Error! Bookmark not defined.**

Figura 28: Dispersão de nanopartículas de celulose obtidas por: a) ácido ortofosfórico e b) ácido sulfúrico.....**Error! Bookmark not defined.**

Figura 29 - Micrografias obtidas por MET de amostras de nanocelulose preparadas com a), b) ácido ortofosfórico; c) e d) ácido sulfúrico. As imagens a) e c) possuem barra com tamanho de 0,5 μm , já as imagens b) e d) de 0,2 μm**Error! Bookmark not defined.**

Figura 30: Imagens obtidas por AFM de amostras de nanocelulose preparadas com a), b) ácido ortofosfórico; c) e d) ácido sulfúrico.**Error! Bookmark not defined.**

Figura 31: Imagens obtidas por AFM de amostras de nanocelulose preparadas com a) ácido ortofosfórico e b) ácido sulfúrico.**Error! Bookmark not defined.**

Figura 32 - Distribuição da razão de aspecto.**Error! Bookmark not defined.**

Figura 33 – Curvas obtidas por XPS para amostras de a) papel, b) NC P e c) NC S.**Error! Bookmark not defined.**

Figura 34 - Curvas obtidas por DRX para as amostras de papel filtro e das NCs.**Error! Bookmark not defined.**

Figura 35 - Curvas obtidas para as amostras com a) número de onda entre 750 e 4000 cm^{-1} e b) entre 850 e 1500 cm^{-1}**Error! Bookmark not defined.**

Figura 36 - Curvas TG das amostras de papel quantitativo e das nanopartículas de celulose.**Error! Bookmark not defined.**

Figura 37 - Curvas DTG das amostras de papel quantitativo e da nanocelulose.**Error! Bookmark not defined.**

Figura 38 - Imagem nas amostras obtidas: a) BN; b) BN2,5NC; c) BN5NC; e d) BN10NC.**Error! Bookmark not defined.**

Figura 39 - Curvas reométricas de vulcanização a 160 °C das amostras de borracha natural e compósito com 2,5; 5; 10 *phr* de nanocelulose a) preparadas com ácido ortofosfórico e b) com ácido sulfúrico.**Error! Bookmark not defined.**

Figura 40 - Micrografias obtidas por MEV com aumento de 1.000 vezes para as amostras: a) borracha natural; b) borracha natural com 2,5 *phr* de NCs P; c) borracha natural com 5 *phr* de NCs P; e d) borracha natural com 10 *phr* de NCs P.**Error! Bookmark not defined.**

Figura 41 - Micrografias obtidas por MEV com aumento de 10.000 vezes para as amostras: a) borracha natural; b) borracha natural com 2,5 *phr* de NCs P; c) borracha natural com 5 *phr* de NCs P; e d) borracha natural com 10 *phr* de NCs P.**Error! Bookmark not defined.**

Figura 42 - Micrografias obtidas por MEV com aumento de 1.000 vezes para as amostras: a) borracha natural; b) borracha natural com 2,5 *phr* de NCs S; c) borracha natural com 5 *phr* de NCs S; e d) borracha natural com 10 *phr* de NCs S.....**Error! Bookmark not defined.**

Figura 43 - Micrografias obtidas por MEV com aumento de 10.000 vezes para as amostras: a) borracha natural; b) borracha natural com 2,5 *phr* de NCs S; c) borracha natural com 5 *phr* de NCs S; e d) borracha natural com 10 *phr* de NCs S.....**Error! Bookmark not defined.**

Figura 44 - Imagens de MEV e espectro de energia dispersiva de algumas fases dispersas das amostras: a) borracha natural; b) borracha natural com 2,5 *phr* de NCs P; c) borracha natural com 5 *phr* de NCs P; d) borracha natural com 10 *phr* de NCs P; e) borracha natural com 2,5 *phr* de NCs S; f) borracha natural com 5 *phr* de NCs S; g) borracha natural com 10 *phr* de NCs S.**Error! Bookmark not defined.**

Figura 45- (a) Curvas de TG para as amostras de BN puro e dos compósitos com NC P e (b) detalhe da curva TG de 250 a 400°C.**Error! Bookmark not defined.**

Figura 46- (a) Curvas de TG para as amostras de BN puro e dos compósitos com NC S e (b) detalhe da curva TG de 250 a 400°C.**Error! Bookmark not defined.**

Figura 47 – Módulo de armazenamento para borracha natural e compósitos preparados com NC S e NC P.**Error! Bookmark not defined.**

Figura 48 – Tangente delta para borracha natural e compósitos preparados com NC S e NC P.**Error! Bookmark not defined.**

Figura 49 - Curva tensão versus deformação das amostras de borracha natural e dos compósitos de nanocelulose preparada com ácido ortofosfórico. **Error! Bookmark not defined.**

Figura 50: Curva tensão versus deformação das amostras de borracha natural e dos compósitos de nanocelulose preparada com ácido sulfúrico..... **Error! Bookmark not defined.**

Figura 51 - Correção de linha base da curva de DRX da amostra de papel filtro utilizada para cálculo da área da região cristalina..... 106

Figura 52 - Correção de linha base da curva de DRX da amostra NC P utilizada para cálculo da área da região cristalina..... 107

Figura 53 - Correção de linha base da curva de DRX da amostra NC S utilizada para cálculo da área da região cristalina..... 108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Propriedades físicas da borracha natural.**Error! Bookmark not defined.**

Tabela 2 - Propriedades de fibras naturais e sintéticas.**Error! Bookmark not defined.**

Tabela 3: Resumo dos tipos de nanopartículas de celulose.**Error! Bookmark not defined.**

Tabela 4 - Relação de Materiais utilizados na preparação das amostras de borracha natural e compósitos de borracha natural com celulose. **Error! Bookmark not defined.**

Tabela 5 - Propriedades do látex centrifugado comercial.**Error! Bookmark not defined.**

Tabela 6 - Relação de amostras preparadas.**Error! Bookmark not defined.**

Tabela 7 - Formulação básica da borracha natural.**Error! Bookmark not defined.**

Tabela 8 - Dimensão das nanopartículas de celulose, determinadas por AFM.....**Error! Bookmark not defined.**

Tabela 9 – Dados de porcentagem atômica obtidas XPS para as amostras de papel, NC P e NC S.**Error! Bookmark not defined.**

Tabela 10 - Tipos de ligação entre os carbonos e oxigênio das amostras.**Error! Bookmark not defined.**

Tabela 11 - Índices de cristalinidade (Ic) das amostras de NC e papel filtro calculados através das curvas de DRX.....**Error! Bookmark not defined.**

Tabela 12 - Descrição das bandas de absorção obtidas nos ensaios das amostras de papel filtro e nanocelulose.**Error! Bookmark not defined.**

Tabela 13 - Ponto de M_L , T_s , T_{50} , T_{90} , M_H , e $M_H - M_L$ para a amostras de borracha natural e dos compósitos.....**Error! Bookmark not defined.**

Tabela 14 – Dados da análise dinâmica mecânica.**Error! Bookmark not defined.**

Tabela 15 - Valores de resistência à tração na ruptura, deformação na ruptura e módulo a 300%.**Error! Bookmark not defined.**

Tabela 16 - Dados de dureza Shore A e força das amostras de borracha natural e compósitos.**Error! Bookmark not defined.**

Tabela 17 - Área total da curva de DRX da amostra de papel filtro sem correção de linha base. 106

Tabela 18 - Áreas dos picos da curva de DRX da amostra de papel filtro após correção de linha base. 106

Tabela 19 - Área total da curva de DRX da amostra de NC P sem correção de linha base. 107

Tabela 20 - Áreas dos picos da curva de DRX da amostra de NC P após correção de linha base. 107

Tabela 21 - Área total da curva de DRX da amostra de NC S sem correção de linha base. 107

Tabela 22 - Áreas dos picos da curva de DRX da amostra de NC S após correção de linha base. 108

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BN	Borracha natural
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTG	Derivada da análise termogravimétrica
FRX	Fluorescência de raios X
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
I _c	Índice de cristalinidade
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFC	Microfibras de celulose
M _H	Torque máximo
M _L	Torque mínimo da curva
NC	Nanocelulose
NCC	Nanocristal de celulose
NCs	Nanopartículas de celulose
NFC	Nanofibra de celulose
NWC	Nanowhisker de celulose
NC P	Nanocelulose preparada com ácido fosfórico
NC S	Nanocelulose preparada com ácido sulfúrico
<i>Phr</i>	<i>Per hundred of rubber</i>
T ₅₀	Tempo de 50% de vulcanização
T ₉₀	Tempo para 90% do torque máximo
T _g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
T _s	Tempo de Scorch
TSC	Conteúdo de sólidos totais
V _R	Viscosidade Mooney

SÚMARIO

1. Introdução	1
2. Objetivo	3
3. Revisão Bibliográfica	4
3.1. Borracha Natural.....	4
3.1.1. Histórico	5
3.1.2. Látex de borracha natural	6
3.1.3. Estrutura e propriedades da borracha natural	9
3.1.4. Reticulação e aditivos	11
3.1.5. Processamento de borracha	18
3.1.6. Propriedades da borracha natural	20
3.2. Celulose	21
3.2.1. Composição da fibra celulose	22
3.2.2. Polimorfismo da fibra de celulose.....	23
3.2.3. Nanopartículas de celulose	26
3.2.3. Obtenção de nanopartículas de celulose	31
3.2.4. Processos mecânicos	31
3.2.5. Processos enzimáticos.....	32
3.2.6. Processo químico.....	33
3.3. Nanocompósitos de borracha natural reforçada com nanopartículas de celulose.....	34
4. Materiais e métodos	36
4.1. Materiais	36
4.2. Parte experimental.....	37
4.2.1. Caracterização do látex centrifugado comercial.....	37
4.2.2. Caracterização da borracha natural depois de coagulada	38

4.2.3. Metodologia de obtenção de nanocelulose por hidrólise com ácido ortofosfórico (NC P).....	39
4.2.4. Metodologia de obtenção de nanocelulose por hidrólise com ácido sulfúrico.....	43
4.2.5. Caracterização das nanopartículas de celulose.....	45
4.2.6. Método de preparação do compósito de borracha natural com nanocelulose.....	47
4.2.7. Caracterização da borracha natural pura e dos compósitos de borracha natural reforçada com nanopartículas de celulose.....	52
5. Resultado e Discussões.....	55
5.1. Análise do látex centrifugado.....	55
5.1.1. Determinação do conteúdo de sólidos totais no látex centrifugado.....	55
5.1.2. Medida do pH do látex centrifugado.....	55
5.1.3. Distribuição de tamanho de partícula de borracha natural em látex.....	56
5.2. Análise da borracha natural depois de coagulada.....	57
5.2.1. Viscosidade Monney.....	57
5.2.2. Determinação do extrato acetônico.....	58
5.3. Análise das nanopartículas de celulose.....	58
5.3.1. Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	60
5.3.2. Microscopia de força atômica (AFM).....	61
5.3.3. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	64
5.3.4. Difração de raios X.....	67
5.3.5. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	70
5.3.6. Análise termogravimétrica.....	71
5.4. Análise da borracha natural pura e dos compósitos de borracha natural reforçada com nanocristais de celulose.....	73
5.4.1. Microscopia eletrônica de varredura.....	77

5.4.2. Análise termogravimétrica	85
5.4.3. Análise dinâmico mecânica	86
5.4.4. Ensaio de tração	89
5.4.5. Dureza Shore A.....	92
6. Conclusões.....	93
7. Bibliografia.....	95
8. Apêndice	106

1. Introdução

A humanidade sempre buscou na natureza recursos para sua sobrevivência e bem-estar. Com o desenvolvimento de suas habilidades, o ser humano aprendeu a manipular os recursos naturais. Assim, a evolução do homem está diretamente relacionada com a evolução desses materiais.

A sociedade utiliza diversos tipos de materiais, desde materiais flexíveis, maleáveis e de baixa densidade como os polímeros, até dúcteis, resistentes e de alta densidade, como os metais e suas ligas. Também é extenso o número de materiais descartados indevidamente, contribuindo com a poluição e degradação do meio ambiente.

A sociedade, as indústrias e os órgãos governamentais estão preocupados com o volume excessivo de resíduos poliméricos descartados, os quais podem levar centenas de anos para se decomporem.[1, 2] Também existe uma grande preocupação com o esgotamento de recursos naturais, como os combustíveis fósseis.[3]

Materiais alternativos, como os polímeros biodegradáveis e os biopolímeros, estão sendo introduzidos no mercado como uma tentativa para se contornar esse problema.[4] Também existe uma atenção especial voltada à reutilização de resíduos em novos produtos. Desse modo, a química-verde e a química-autossustentável têm se tornado uma realidade bastante presente em diversos países. [5]

Os materiais provenientes de fontes naturais têm vantagens sobre os sintéticos, por serem de fonte abundante. Um exemplo é a borracha natural (BN), extraída na forma de látex das seringueiras. Por apresentar propriedades superiores de elasticidade, flexibilidade e resiliência em relação aos elastômeros sintéticos, a borracha natural é um dos polímeros mais utilizados no setor industrial. Em geral, nas diversas aplicações da borracha natural, é necessária a adição de altos teores de cargas, como sílica, negro de fumo, carbonato de cálcio, argilas e outros.[6]

Dentre os materiais de fontes naturais e renováveis, a celulose se destaca pela sua abundância na natureza, podendo ser obtida tanto a partir de vegetais, quanto de animais.[7] A celulose é um homopolímero de alta massa molar, alta cristalinidade e propriedades mecânicas equivalentes aos plásticos de engenharia. [7, 8]

A celulose pode atingir escalas nanométricas e ampliar seu campo de aplicação, dentro da nanociência. A nanocelulose ou nanopartícula de celulose é obtida pela quebra das cadeias de celulose, sendo o método químico (hidrólise ácida) o mais utilizado.[2] A nanocelulose, quando adicionada a uma matriz polimérica, pode proporcionar melhorias significativas nas propriedades mecânicas da fase matriz.[9] Na última década, uma diversidade de trabalhos na literatura tem demonstrado o potencial da nanocelulose como reforço em uma variedade de matrizes poliméricas, como em: elastômeros [10–12], termoplásticos [13], e termorrígidos.[14]

Na literatura encontram-se trabalhos baseados em nanocompósitos à base de borracha natural e biocargas nanométricas, como: nanopartícula de celulose de quitina, nanocristais de amido, nanopartícula de celulose extraída da *Syngonanthus Nitens* (capim dourado), raque de palmeira, sisal, bagaço e outros. [10, 15–20] Entretanto, a maioria dos trabalhos apenas mistura o látex com as cargas, sem estudar o efeito da carga no processo de reticulação da borracha e nas propriedades finais da borracha reticulada.[6]

Melhorias significativas em propriedades mecânicas foram apresentadas por Bendahou et. al. e Visakh et. al., ao adicionarem nanocelulose em matriz de borracha natural.[6, 19] Bendahou et. al. [6] utilizaram nanopartículas de celulose obtidas da palmeira como reforço para borracha natural, e observaram que o módulo de Young da matriz era de $(0,5 \pm 0,15)$ MPa e passou a ser (118 ± 6) MPa com a adição de 10 phr (per hundred of rubber) de NC, porém o alongamento na ruptura era de (575 ± 35) e foi reduzido para (16 ± 3) . [19] Já Visakh et. al. [19] adicionaram nanopartículas de celulose, isoladas a partir de resíduos de bambu, na borracha natural, e nesse caso o módulo de Young era $(1,7 \pm 0,2)$ MPa e passou para $(3,8 \pm 0,2)$ MPa, com a mesma quantidade de nanocelulose utilizada nos trabalhos de Bendahou et. al. [6], já o alongamento na ruptura era de (554 ± 9) e foi para (455 ± 11) . Essa diferença entre os

resultados está relacionada à razão de aspecto (razão entre o comprimento e o diâmetro) da nanocelulose, que está intimamente relacionado ao tipo de matéria-prima utilizada como fonte para obtenção das nanopartículas e o método de extração.[6]

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivos a obtenção de nanopartículas de celulose e sua adição em matriz de borracha natural. Foram avaliadas as propriedades das nanopartículas de celulose e a influência da carga no processo de reticulação da borracha, assim como nas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas da borracha reticulada.

2. Objetivo

O presente trabalho teve como objetivo a obtenção e caracterização de um compósito de borracha natural reforçado com nanocelulose. O trabalho foi dividido em seis etapas, com os seguintes objetivos específicos:

- Caracterizar o látex centrifugado comercial, contendo 60% em massa de sólidos.
- Obter a nanocelulose por hidrólise ácida, utilizando ácido orto-fosfórico.
- Obter a nanocelulose por hidrólise ácida, utilizando ácido sulfúrico.
- Caracterizar as nanopartículas de celulose obtidas, por análises térmicas, químicas e morfológicas.
- Obter os compósitos de borracha natural reticulada e reforçada com diferentes concentrações de nanocelulose.
- Caracterizar os compósitos, por análises mecânicas, térmicas e de morfologia.

3. Revisão Bibliográfica

Neste capítulo, apresentar-se-á uma breve revisão bibliográfica dos materiais utilizados para obtenção dos compósitos, que são: borracha natural e nanocelulose. Também será apresentada uma revisão sobre nanocompósitos de matriz polimérica, seguida por um tópico sobre nanocompósitos de borracha natural reforçada com nanopartículas de celulose.

3.1. Borracha Natural

Materiais poliméricos destacam-se em diversos setores da economia mundial, tais como nas indústrias automobilística, naval, aeroespacial, farmacêutica, eletrônica e na construção civil. [21] Dentre os polímeros utilizados no cotidiano, a borracha natural se destaca em diversas dessas áreas, por apresentar excelentes propriedades, tais como: alto alongamento, flexibilidade e resiliência. Além disso, destaca-se por ser um material de fonte renovável. Entre as principais aplicações de borracha natural pode-se destacar artefatos industriais nos ramos de autopeças, calçados, luvas, pneumáticos, tecidos emborrachados, e revestimento, entre outros.

A borracha natural foi o primeiro polímero de alta massa molecular descoberto. Ela pode ser encontrada na natureza sob forma de suspensão aquosa (látex) extraído das seringueiras.[6, 22, 23] A borracha natural original, em sua forma pura, apresenta baixa resistência, escoar a altas temperaturas e é frágil a baixas temperaturas, tendo, assim, aplicação limitada. Essas propriedades podem ser melhoradas por um processo químico, denominado reticulação, que consiste na formação de ligações cruzadas (crosslinking) entre as cadeias poliméricas. [6, 24]

Historicamente, a produção de borracha natural cresceu ano após ano, a única exceção foi durante o período da segunda guerra mundial. Em 1983, a produção mundial era em torno de 4 milhões de toneladas, já em 2012, a produção mundial alcançou 11,327 milhões de toneladas. A maior produção é originária do Sudeste Asiático, produzindo 7,390 milhões de toneladas, envolvendo países como a Tailândia (31,00%), Indonésia (26,61%), Malásia (7,63%), Índia (8,11%) e Vietnã (7,60%). No mesmo ano, o Brasil foi responsável

em produzir 171,5 mil toneladas, o que corresponde cerca de 1,51% da produção mundial. A produção brasileira é insuficiente para abastecer o mercado interno, forçando a importação de cerca de 60% da borracha natural consumida. [9]

3.1.1. Histórico

No contexto histórico, a borracha natural já era conhecida por índios da América do Sul, antes mesmo da colonização europeia. O padre D'Anghieria foi responsável pelos primeiros relatos da borracha natural que, em 1525, descreveu ter visto índios jogando bola com um tipo de uma goma ou resina retirada da árvore e posteriormente, secada no calor das fogueiras.[25, 26]

A borracha foi apresentada ao mundo ocidental por Charles Marie de la Condamine, que realizou o primeiro estudo em 1735. O termo “borracha” foi nomeado por John Priestly, em 1770, ao observar que o material tinha propriedade de apagar marcas de lápis. No entanto, a entrada de borracha na Europa ocorreu apenas no final do século XVIII com a exportação de 50 toneladas de borracha natural proveniente do Brasil, Amazônia.[26, 27]

Inicialmente, os usuários encontraram dificuldades ao trabalhar com a borracha natural sólida, relatando que o material se tornava pegajoso no calor e enrijecido no frio. No século XIX, dois desenvolvimentos possibilitaram a solução desses problemas e assentaram as bases para a moderna indústria da borracha. O primeiro foi elaborado por Thomas Hancock, que em 1820 criou uma máquina denominada “mastigador”, que permitia que a borracha fosse amolecida, misturada e moldada. Mais tarde, em 1840, Charles Goodyear descobriu “acidentalmente” o processo de reticulação da borracha, ou seja, o processo de aquecimento de uma mistura de borracha e enxofre produzia produtos com propriedades superiores a borracha bruta.[25, 28]

Com esse desenvolvimento, o interesse pela comercialização da borracha natural no Brasil aumentou, tornando-se o maior produtor mundial. No ano de 1846, o Brasil exportou em média de 10 mil toneladas de borracha para a Europa e Estados Unidos.[29] Como o Brasil não tinha capacidade de atender o crescimento do consumo de borracha, os ingleses consideraram a possibilidade de cultivá-la na Ásia, por apresentar clima tropical parecido com o dos países

sul-americanos. Em 1876, Henry Wiekhan foi responsável em levar 70 mil sementes de seringueiras para Ásia, das quais em torno de 2 mil germinaram. Assim, em 1912, os países do sudeste asiático (Indonésia, Tailândia e Malásia), tornaram-se os maiores produtores de borracha natural do mundo.[25, 27, 28]

A indústria da borracha teve um papel decisivo para a civilização moderna, despertando o interesse pela descoberta da sua composição química, síntese e como se obter um produto de baixo custo. A Primeira Guerra Mundial foi o marco inicial do grande desenvolvimento da indústria de borracha sintética no mundo.[29] O consumo mundial total de borracha em 2001 foi de aproximadamente 17,5 milhões de toneladas, dos quais aproximadamente 40% é apenas de borracha natural e o restante de borracha sintética. Os grandes consumidores regionais de borracha natural são América do Norte e Ásia Oriental, predominantemente China e Japão.

3.1.2. Látex de borracha natural

O látex é definido como uma dispersão coloidal de substâncias não-borracha e partículas de borracha em um meio aquoso, com aspecto leitoso.[30, 31] Essa matéria-prima pode ser encontrada em diversas espécies de árvores, porém a *Hévea Brasiliensis* (seringueira) se destaca comercialmente. O látex da seringueira se destaca, por apresentar alta massa molar e, consequentemente, propriedades mecânicas adequadas a várias aplicações, além de ser possível uma produção em larga escala com alta produtividade.[32]

O látex é obtido através do processo de sangria. Esse processo consiste em um corte feito na seringueira a uma profundidade de 1mm, por uma faca especialmente confeccionada para remover a camada superficial do tecido vegetal. No modo mais comum, o corte é feito da esquerda para a direita em um ângulo de 30° em meia circunferência ao redor do tronco e no ponto mais baixo é inserida uma cânula de metal por onde o látex escorre dentro das tigelas, como ilustrado na Figura 1. Esse processo inicia quando a árvore tem entre 5 e 7 anos e continua até que ele atinja cerca de 20 a 25 anos. Em geral, de cada árvore pode-se retirar entre 50 e 100 gramas de seiva por dia, dependendo principalmente da duração do fluxo de látex depois da sangria. [30, 31, 33]

Figura 1 - Obtenção do látex: a) cortes superficiais na seringueira, e b) látex sendo extraído.

Fonte: (Pierozan, N. J., 2012) [30]

O látex é constituído de 30 a 35 % em massa de hidrocarbonetos insaturados (borracha) e de 5 a 10 % de substâncias não-borracha. A composição depende de alguns fatores, tais como: clima, clone, frequência de sangria, solo, estação do ano, e outros fatores. As substâncias não-borracha são: aminoácidos, sais orgânicos, ácidos nucleicos, lipídeos neutros e polares, proteínas, carboidratos, ácidos graxos, aminoácidos e outros. Algumas dessas substâncias estão dissolvidas ou suspensas no meio aquoso, enquanto outras encontram-se na superfície das partículas de borracha natural, como algumas proteínas e lipídeos. [34, 35]

As partículas de borracha possuem forma esférica, sendo constituídas de poli(cis-1,4-isopreno), e envolvidas por uma membrana interna de fosfolipídios e mais externa de proteínas, conferindo carga negativa à partícula. Assim, a estabilidade das partículas de sólido de borracha se dá por força de repulsão eletrostática, gerada por essas cargas negativas. O diâmetro dessas partículas pode variar entre 5 a 3000nm, sendo, predominantemente, em torno de 100nm. [31, 36]

A borracha natural é comercializada como borracha natural bruta ou como látex centrifugado, dependendo da sua aplicação. O látex pode ser deixado em recipientes para coagular espontaneamente ou tratado quimicamente para evitar a coagulação e a ação bacteriana. O látex é levemente alcalino, porém quando exposto ao ar, por meio de ação química e bioquímica, o pH cai para

aproximadamente 5, sofrendo coagulação espontânea. Os processos bioquímicos envolvem reações entre cátions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} e Na^{+}) e proteínas, além da ação de enzimas e de micro-organismos que reagem com compostos não-borracha, diminuindo seu poder de estabilização. Para acelerar o processo de coagulação, deve-se adicionar ácido ao látex recém-coletado.[33, 36]

Para a produção do látex centrifugado, após o processo de sangria, é necessário um tratamento para evitar a coagulação prematura, através da adição de um estabilizador. O mais comum é a amônia, mas também pode-se utilizar ácido bórico-amônia e hidroxilamina-amônia, dependendo do tipo especial de borracha desejado. Para preservar o látex recém-coletado por um longo prazo, adiciona-se em torno de 0,70% em massa de amônia em relação ao látex. A amônia é um bactericida muito eficiente em concentrações superiores a 0,35% em massa, já em baixas concentrações, o crescimento de bactérias é acelerado, por manter o pH da solução entre 6,5 a 8,0, pH ideal para a multiplicação de bactérias. [33]

Ao fazer a estabilização do látex com amônia, a composição da mesma é modificada. A hidrólise de alguns constituintes não-borracha é acelerada; alguns elementos, como P, K e Na, são eliminados; e o conteúdo de antioxidante é reduzido.

Na fabricação de látex centrifugado, inicialmente, o látex é peneirado e misturado, para retirar parte das substâncias não-borracha de sua composição. Em seguida, é realizado o processo de centrifugação, que tem como objetivo separar a água com substância não-borracha das partículas de borracha natural, e assim, obter um látex com concentração de 60% em massa de sólidos de borracha natural. As proteínas e lipídios não são eliminados, pois estão na membrana das partículas de sólido de borracha natural. Existem processos posteriores que eliminam as proteínas e lipídios, e são realizados apenas para aplicações especiais, como: biomédicas e farmacêuticas.

3.1.3. Estrutura e propriedades da borracha natural

A borracha natural é um polímero de alta massa molar com cadeias lineares longas, formadas por unidades repetitivas de poli-isopreno. O poli-isopreno pode coexistir em duas formas estéreo-isoméricas: a cis-1,4-poli-isopreno e a trans-1,4-poli-isopreno, cuja diferença está ilustrada na Figura 2. [32, 37, 38]

Figura 2 - Estruturas químicas do poli-isopreno na forma trans e cis.

Fonte: (Nauton, W. J. S., 1961) [37]

Segundo Cornish e Silver, o poli-isopreno da borracha natural é sintetizado in vivo por meio de polimerização catalisada pela enzima rubber transferase (cis-Prenil) e ativada por cátions como Mg^{2+} e Mn^{2+} , formando predominantemente cadeia com isomeria cis, no caso da *Hevea brasiliensis*. [39] Já Tanaka demonstrou que a cadeia de poli-isopreno é constituída por milhares de unidades cis-1,4-poli-isopreno, duas unidades trans-1,4-poli-isopreno e dois grupos terminais de cadeia α e ω , sendo algumas constituídas por lipídios e proteínas, conforme ilustrado na Figura 3.[33]

Figura 3 - Estrutura química do poli-isopreno.

Fonte: (Tanaka, Y., 2001) [33]

Segundo Tanaka, os entrecruzamentos observados na borracha natural sem ligações cruzadas podem ser atribuídos às proteínas e aos lipídios, que constituem algumas terminações de cadeia α e ω . Como pode ser observado na Figura 4.[33]

Figura 4 - Possível estrutura das ligações cruzadas da borracha natural não reticulada.

Fonte: (Tanaka, Y., 2001) [33]

O cis-1,4-poli-isopreno apresenta todos os grupos laterais de Hidrogênio no mesmo lado da cadeia (como ilustrado na Figura 2) e as milhares de unidades repetitivas das moléculas estão arranjadas na configuração cabeça-cauda. Assim, resulta em uma regularidade micro estrutural, que favorece o processo de reticulação e, assim, exerce importante papel sobre as propriedades de elasticidade e deformação da borracha natural.[38]

As propriedades químicas e físicas de um polímero dependem da sua estrutura química. O mesmo ocorre na borracha natural, cuja densidade, temperatura de transição vítrea, reatividade química, solubilidade e outras propriedades também dependem essencialmente de sua estrutura química.

A distribuição da massa molar da borracha natural obtida pela *Hevea brasiliensis* apresenta uma variação considerável de clone para clone, que vão desde 100.000 para mais de 1.000.000 g/mol. A polidispersividade também varia de 2 até 10 para algumas variedades de borracha. Em geral, a borracha natural apresenta uma distribuição de massa molar bimodal, ou seja, duas distribuições bem resolvidas: uma de menor e outra de maior massa molar. A fração de menor massa molar apresenta considerável significância, por facilitar o processamento

do produto final; enquanto a fração de maior massa molar contribui para a elevada resistência à tração, ao rasgamento e à abrasão do produto final.

Algumas propriedades da borracha natural sem ligações cruzadas mudam consideravelmente com a temperatura. Quando a borracha é resfriada para valores próximos da temperatura de transição vítrea (em torno de -80 a -50 °C), torna-se um material frágil. Já quando aquecida, a borracha amolece, e torna-se pegajosa. Ao atingir temperaturas superiores a 200 °C, inicia-se sua degradação.[38]

A construção química da borracha natural é sempre cis-poli-isopreno, porém está disponível em muitas classes, em função dos valores relacionados aos parâmetros que definem sua qualidade, todos relacionados a sua pureza (umidade, cinzas, sujidade, nitrogênio e extrato acetônico). Existe uma norma para indicar as propriedades mensuráveis da borracha para os consumidores, denominada Technically Specified Rubber (TSR). Essa norma também descreve o comportamento tecnológico no processamento, ou seja, propriedades de reticulação, plasticidade e viscosidade.[40]

A plasticidade e a viscosidade podem ser obtidas na escala Mooney ou Wallace (as quais, geralmente, apresentam correlação linear). Essas propriedades estão intimamente relacionadas com a massa molar e a sua polidispersão.[41] O plastímetro Wallace é usado para medir o índice de retenção de plasticidade (PRI), enquanto o viscosímetro Mooney é usado principalmente para medir processabilidade.[42, 43]

3.1.4. Reticulação e aditivos

A borracha não reticulada possui poucas aplicações, por apresentar baixa resistência à tração, ser sensível à variação de temperaturas e por ser atacada com facilidade por alguns líquidos. Entretanto, as propriedades físicas, químicas e térmicas da borracha natural podem ser melhoradas por processos químicos ou pela adição de aditivos e cargas.[43–47]

Como já mencionado, Goodyear descobriu o processo químico que ao aquecer uma mistura de borracha com enxofre, as propriedades da borracha melhoram. O processo de reticulação com enxofre foi, então, denominado de

“vulcanização”, sugestão de William Brockedon, por analogia a Vulcano (Deus romano do fogo), devido ao calor, e ao fato do enxofre apresentar origem vulcânica. Goodyear também utilizava a palavra “cura” para descrever esse processo.[48]

A vulcanização é um processo químico pelo qual as moléculas poliméricas se ligam umas às outras, pela formação de ligações cruzadas com o ligante – neste caso, o enxofre. Consequentemente, formam-se moléculas com maior massa molar, apresentando maior restrição de movimento, como pode ser observado na Figura 5. A habilidade de formar ligações cruzadas é a propriedade mais importante da borracha, e no caso da borracha natural, a dupla ligação de cada isopreno é responsável por essa propriedade.[45, 46, 49]

Figura 5 - Representação esquemática do processo de vulcanização da borracha: a) cadeias de poli-isopreno antes da formação das ligações cruzadas; e b) e a mesmas cadeias depois da reticulação, apenas com enxofre.

Fonte: Próprio autor

Mais especificamente, o processo de reticulação com enxofre entrecruza, de forma intramolecular ou intermolecular, as cadeias de poli-isopreno por meio de pontes de enxofre, que podem ser monossulfílicas, bissulfílicas ou polissulfídicas, podendo até resultar em entrecruzamentos cíclicos.[50] A energia necessária para a formação da ligação varia com o tipo de ligação: a ligação C-C requer 344kJ/mol, C-S-C requer 280kJ/mol e C-S-S-C requer 262kJ/mol. O comportamento do elastômero variará, além da quantidade de ligações cruzadas, em função da natureza das mesmas. [24, 47, 51]

O agente de reticulação mais utilizado é o enxofre, mas outros compostos também podem ser utilizados, tais como: olefinas, óxidos metálicos, amidas polifuncionais, peróxidos orgânicos, por processo radioativo e outros.[45] A reticulação da borracha natural com peróxido orgânico foi relatada pela primeira vez por Ostromislenski, em 1915. Esse estudo, utilizou o peróxido de dibenzoila,

que na época era usado no tratamento de farinha. Este novo método apresentava limitações em relação à vulcanização, pois formava um produto com baixa resistência ao calor.[23]

Com a reticulação, a borracha natural se torna um material termorrígido, ou seja, não escoa com o aumento da temperatura. Assim, uma vez produzidos, não podem ser fundido novamente. Essas ligações são covalentes, de alta energia, e o rompimento com o calor e solventes são mais difíceis. Portanto, a adição de solvente no material provoca apenas um inchamento da borracha. Além disso, as ligações cruzadas covalentes só são rompidas com a introdução de elevadas quantidades de energia, que levam também ao rompimento das ligações constituintes das cadeias poliméricas e, portanto, degradando o material.[52]

As borrachas reticuladas devem conter uma rede de baixa densidade de ligações cruzadas, restringindo o escoamento relativo entre as cadeias poliméricas. Assim, as cadeias podem deslizar umas sobre as outras até certas restrições, quando aplicada uma tensão externa, podendo haver recuperação completa ao cessar a tensão. Logo, a concentração de ligações deve ser relativamente baixa, isto é, sem impedir a mobilidade dos segmentos de cadeia, e amplamente separadas de forma que o estiramento até grandes extensões não cause a ruptura das ligações cruzadas.[50]

O tipo, densidade e distribuição das ligações cruzadas são importantes na determinação das propriedades finais que o produto vai assumir. Por exemplo, o aumento das ligações cruzadas, gera um produto final com propriedades de resiliência e resistência à fluência superiores. Já a resistência à tração é proporcional à densidade de ligações cruzadas até um limite, a partir desse limite a resistência à tração se torna inversamente proporcional à concentração de ligações cruzadas.[44]

A formação das ligações cruzadas é um processo aleatório, com as ligações sendo formadas, em geral, a cada 100-200 unidades repetitivas de isopreno. Um composto de borracha natural com estado ótimo de vulcanização, contém em torno de $5 \cdot 10^{-5}$ moles de ligações cruzadas por grama de borracha. Então, para uma molécula com 250.000 unidades de massa atômica, existem

cerca de 25 ligações cruzadas ao longo de cada cadeia de polímero, o que significa em média uma ligação para cada 150 unidades de isopreno.[50]

Atualmente, sabe-se que o processo de reticulação apenas com enxofre é ineficaz e existe outros sistemas com aceleradores e ativadores que, ao serem adicionados, tornam um processo mais eficiente. Esses aditivos têm o intuito de reduzir tempo e a temperatura necessários para obter as propriedades físicas desejadas da borracha. Consequentemente, não há mais a necessidade de submeter a borracha a condições drásticas, e a possibilidade de degradação térmica e oxidativa foi reduzida.[23, 46, 53]

A quantidade de enxofre pode variar de apenas 0,4 até 3,5 phr. Os sistemas de vulcanização de enxofre com aceleradores podem ser classificados em três tipos: sistemas convencionais com altas razões de enxofre/aceleradores; sistemas eficientes contendo razões otimizadas de enxofre; e sistemas semi-eficientes com razões intermediárias.

Os sistemas convencionais resultam em uma borracha natural vulcanizada com excelentes propriedades de módulo, resiliência, resistência à fadiga e abrasão, satisfatória para muitas aplicações. Contudo, quando se deseja propriedades de resistência ao envelhecimento superiores às obtidas com o sistema convencional, uma formulação eficiente da razão enxofre/acelerador é necessária. Também pode-se utilizar um sistema semi-eficiente, com um compromisso entre custo e performance. Importante ressaltar que sistemas eficientes podem ser vulcanizados a temperaturas superiores, entre 180 a 200 °C.[24, 46]

A utilização de cargas, como: sílica, negro de fumo, argila, e outros; é comum no processo da borracha e gera melhorias no desempenho da mesma. Alguns desses reforços são utilizados para melhorar a resistência à tração, ao rasgo e à abrasão e para aumentar seu módulo de elasticidade, enquanto outros são utilizados para preenchimento, reduzindo o custo de produção.[21]

Existem diversos aditivos que podem ser utilizados na elaboração de uma fórmula de composição da borracha, que depende da aplicação do produto final. Alguns produtos já foram citados, como: os agentes de reticulação,

aceleradores, ativadores, reforços e outros. Esses e outros produtos serão citados e explicados:

- Agentes de reticulação são produtos que, misturados à massa polimérica, estabelecem ligações entre sítios ativos da mesma em todas as direções e, conseqüentemente, gerando união entre as macromoléculas. Por exemplo, o enxofre consegue ligar uma macromolécula à outra, através do processo denominado vulcanização, e a ligação é realizada por um, dois ou mais átomos de enxofre.
- Aceleradores de reticulação são definidos como substâncias que controlam a reação de reticulação, para obter um índice satisfatório de reticulação, no tempo e na temperatura desejada. Existem diversos tipos de aceleradores, os mais comuns para vulcanização são: 2-mercaptobenzotiazol (MBT); dissulfeto de benzotiazila (MBTS); 2-mercaptobenzoático de zinco (ZMBT); dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD); monossulfeto de tetrametiltiuram (TMTM); dibenzilditiocarbonato de zinco (ZBEC); e outros.
- Ativadores de reticulação potencializam a ação dos aceleradores, tornando o sistema de aceleração mais efetivo, conseqüentemente, melhorando a sinergia do sistema agente de reticulação / acelerador. Na vulcanização, o mais comum é utilizar uma mistura de 2 phr de ácido esteárico e 5phr de óxido de zinco. Esses componentes ao serem misturados e aquecidos, reagem entre si formando reversivelmente o estearato de zinco, e ao mesmo tempo, criam condições para a formação de radicais mono, di e polissulfeto. Estas reações promovem interligações, unindo sítios ativos das macromoléculas com um ou mais átomos de enxofre. Em geral, o óxido de zinco é misturado posteriormente ao ácido esteárico, por dispersar melhor.
- Doadores são aditivos que podem substituir o enxofre na formulação. Os doadores de enxofre são utilizados em dosagem entre 1,5 a 2,5 phr, com uma pequena dosagem de acelerador primário sem enxofre. Os principais doadores de enxofre são: dissulfeto de tetrametil tiuram (TMTD); zinco metil ditiocarbamato (ZMDC); zinco butil ditiocarbamato (ZBDC); e outros.

- Antioxidantes são produtos que protegem os elastômeros contra a ação do oxigênio. Quimicamente podem ser resumidos em seis grupos: Amíniicos, Fenólicos, Fosfito, Tioésteres, Quinoleínas e Benzimidazóis.
- As cargas, também denominadas como reforço, são responsáveis por gerar melhorias no desempenho do produto final, principalmente em relação às propriedades mecânicas. As cargas podem ser agrupadas de acordo com as melhorias das propriedades que proporcionam, como: cargas no modo geral (carbonato de cálcio, sílica, talco, mica, óxido de zinco, negro de fumo, diatomita, bentonita e outras); cargas retardantes de chama (alumina, carbonato de magnésio, Teflon[®] em pó, e outros); cargas resistentes às radiações nucleares (óxido de chumbo e carbetto de boro); cargas que melhoram a usinagem (sílica, carbonato de cálcio); e outras classificações.
- Neutralizantes de acidez são utilizados quando se deseja obter uma borracha com pH neutro ou levemente alcalino, e assim permitir que ocorra a reação de vulcanização normalmente. Importante quando se utiliza outros produtos ácidos, como: sílica, caulim, óleo-refinado, factis (óleo vegetal vulcanizado) brancos e outros. Os principais neutralizantes são: dietileno glicol (DEG), polietileno glicol (PEG), trietanolamina (TEA) e óxido de cálcio (CaO).

Os aditivos também podem ser fornecidos na forma de masterbatches, ou seja, pré-misturas com diversos aditivos em altas concentrações, previamente misturados com o mesmo polímero base. Consequentemente, permitem que as indústrias consigam trabalhar de forma mais limpa e com melhores condições de salubridade. [21]

A reticulação de elastômeros insaturados com sistemas acelerados com enxofre é um processo químico muito complexo envolvendo reações simultâneas e consecutivas. A rota geral do processo de vulcanização é descrita na Figura 6. Primeiro, um complexo ativo do acelerador é formado através de uma interação preliminar entre o acelerador e o ativador, na presença de zinco solúvel. Esse complexo pode reagir com o enxofre molecular, mediante a abertura do anel de S₈, para formar um agente sulfurante [5-8]. A existência

desses complexos foi detectada quimicamente [6,7] e também por combinação das análises de cromatografia líquida de alta performance (NMR/HPLC) [8].

Posteriormente, o agente sulfurante pode reagir com as cadeias de borracha para formar um precursor de ligações cruzadas. O precursor foi detectado por evidências experimentais[9-11] na forma de um polissulfeto, ligado a um fragmento da molécula do acelerador, e está presente como grupo pendente na cadeia principal de borracha. O precursor, subsequentemente, leva à formação de ligações cruzadas polissulfídicas. Neste meio tempo, a diminuição da eficiência na formação de ligações cruzadas pode ocorrer devido a reações laterais, como decomposição ou dessulfurização dos precursores[11-14]. Por causa destas reações laterais, a formação de sulfetos cíclicos, dienos conjugados, trienos, ZnS, e grupos monossulfídicos pendentes pode ser observada. Estas espécies não são capazes de contribuir para a geração de ligações cruzadas. Foi observado que a atividade, a concentração do complexo zinco-acelerador [13-15] e a temperatura são as principais variáveis de controle para as possíveis reações laterais citadas.

Finalmente, a rede de ligações cruzadas inicialmente formada sofre maturação e, durante esse processo, a dessulfurização (diminuição do tamanho das ligações cruzadas, eventualmente levando a ligações monossulfídicas) e/ou a decomposição das ligações cruzadas polissulfídicas, ocorrem[15-17].

Figura 6 - Rota do processo de vulcanização.

Fonte: Samir et. al [11]

3.1.5. Processamento de borracha

O processamento da borracha inicia-se com a pesagem, com precisão, da borracha e os aditivos, de modo a combinar a massa da borracha e a proporção de ingredientes na formulação. Na área da borracha, utiliza-se o sistema per hundred of rubber (phr), ou seja, quantas gramas de cada aditivo devem ser adicionados para cada 100 gramas de borracha.[21, 24]

Primeiro realiza-se o processo de mastigação da borracha, para então poder misturá-la com as substâncias químicas. Para obter-se uma mistura homogênea, pode-se utilizar misturadores internos, como banbury, ou misturadores abertos. O composto resultante é pré-moldado por misturador aberto, extrusora, calandras, para prepará-lo para reticulação. A última etapa

consiste em moldar o produto no formato desejado por uma autoclave, forno ou prensa. Como nessa etapa ocorre a reticulação, necessita de altas temperaturas e pressão, que variam de acordo com a borracha e seus aditivos. Para alguns produtos finais de alta qualidade, necessita-se também da etapa de acabamento.

Os misturadores abertos foram usados no início da indústria da borracha e ainda são uma peça essencial do equipamento de processamento de borracha, e pode ser utilizado na etapa de mastigação, mistura e pré-moldagem. Esse equipamento consiste de dois cilindros ocos de metal colocados horizontalmente, que giram em sentidos opostos, como pode ser observado na Figura 7. A distância entre os cilindros pode ser variada, tipicamente entre 0,25 a 2,0 cm.

Figura 7 - Esquema de um misturador externo.

Fonte: Andrew, 1999 [24]

A velocidade dos dois rolos é diferente, denominada de taxa de atrito, e é responsável pela ação de cisalhamento (atrito) na zona de estiramento, para dispersar os ingredientes. Essa força também é responsável em forçar o composto para permanecer em um dos rolos, em geral, o mais rápido. Esse atrito gera calor nos rolos, e quando em excesso deve ser removido, por pulverização ou por um sistema de troca de água dentro do rolo.[24]

A borracha natural, em geral, não é um material de difícil processabilidade, mesmo sendo um material duro e robusto. Com temperaturas inferiores a 100 °C, ela se rompe e adquire uma plasticidade utilizável. Em geral, pode ser adaptada a qualquer técnica de fabricação, ou seja, pode utilizar misturadores internos, abertos, calandras, extrusoras e outros equipamentos.[23]

3.1.6. Propriedades da borracha natural

As propriedades físicas da borracha natural vulcanizada dependem, como outros polímeros, de diversas variáveis, como: viscosidade do composto, tipo e concentração de reforço, grau de dispersão, grau e tipo de ligações cruzadas, concentração de aditivos e outros parâmetros.

Para se determinar uma média das propriedades da borracha natural (Tabela 1), foi utilizado um banco de dados, denominado CES Edupack, fornecido pela Granta Design. As propriedades são referentes à borracha natural reticulado com enxofre, peróxido e bisfenol, produzidas pelo látex da *Hevea brasiliensis*, com 100% de cis-poliisopreno e com pequenas concentrações de resíduos proteicos e ácidos.[54] Importante ressaltar, que essas propriedades são da borracha natural não reforçada.

Tabela 1- Propriedades da borracha natural.

Propriedades físicas	
Densidade (g/cm ³)	9,3 a 9,7
Módulo de Young (MPa)	1,2 a 2,1
Limite de elástico (MPa)	21 a 28
Resistência à tração (MPa)	10 a 33,6
Alongamento (%)	500 a 700
Dureza (Shore A)	30 a 45
Dureza (Shore D)	6 a 10
Resistência à fadiga para 10 ⁷ ciclos (MPa)	8,4 a 11,2
Tangente Delta	0,7 a 0,13
Resistência ao rasgamento (N/mm)	24,8 a 44
Temperatura de transição vítrea (°C)	-78 a -63
Temperatura máxima de serviço (°C)	69 a 107

A resistência à tração da borracha natural é alta, quando comparada aos outros elastômeros, devido à sua capacidade de cristalização induzida pela tensão aplicada no ensaio. A resistência diminui com o aumento da temperatura, mas de forma menos brusca que os outros elastômeros.[44]

A borracha natural também apresenta excelentes propriedades de resistência à abrasão, principalmente sob condições abrasivas brandas. Entretanto, pode-se melhorar essa propriedade com adição de aditivos ou uma pequena porção de polibutadieno em sua composição.[28]

3.2. Celulose

Fibras produzidas a base de materiais naturais estão alcançando um papel importante no desenvolvimento e na pesquisa de novos materiais, principalmente na confecção de compósitos e nanocompósitos. A fibra de celulose tem apresentado destaque, devido a suas propriedades serem similares ou superiores quando comparadas às de algumas fibras sintéticas.[9, 55, 56] Por exemplo, as nanoceluloses, obtidas por tratamento da fibra de celulose, exibem propriedades mecânicas similares ao Kevlar, como pode ser observado na Tabela 2.[57–59], que apresenta propriedades de fibras naturais e sintéticas.

Tabela 2 - Propriedades de fibras naturais e sintéticas.

Materiais	Densidade (g/cm³)	Resistência à tração (GPa)	Módulo de elasticidade na direção axial (GPa)	Módulo de elasticidade na direção transversal (GPa)
Kevlar	1,4	3,5	124 – 130	2,5
Fibra de carbono	1,8	1,5 - 5,5	150 – 500	-
Cabo de aço	7,8	4,1	210	-
Nanoplacas de argila	-	-	170	-
Nanotubo de carbono	-	11 - 63	270 – 950	0,8 – 30
Nanowhiskers de Boro	-	2 – 8	250 – 360	-
Nanocristais de celulose	1,6	7,5 - 7,7	110 – 220	10 – 50

Fonte: (Moon et. al, 2010)[56]

A celulose é considerada o polímero renovável mais abundante, sendo biossintetizado por diversos organismos vivos: que variam de pequenas a grandes plantas, até algumas amebas, animais marinhos, bactérias e fungos.[2, 60, 61] A produção mundial de celulose em 2012 foi de aproximadamente 173 milhões de toneladas. O Brasil é um dos principais produtores de celulose do mundo, juntamente com Estados Unidos, Canadá, Suécia e Finlândia. [9, 55, 62]

No contexto histórico, em 1838, a celulose foi descoberta quando Anselme Payen realizou tratamento químico em tecidos de plantas, e relatou que observou um resíduo parecido com amido. No entanto, a definição de celulose foi proposta para determinar tecido de plantas puro.[63]

3.2.1. Composição da fibra celulose

A fibra de celulose é composta por três polímeros naturais principais: a lignina, a hemicelulose e a celulose. [64] A concentração desses componentes na estrutura da fibra depende da fonte de extração. A estrutura mais estudada é a celulose, no entanto, a hemicelulose e a lignina também têm um papel importante na estrutura da fibra, uma vez que são responsáveis em manter as fibrilas de celulose unidas, e, portanto, agem como uma barreira natural e evitam a sua degradação. Especificamente, a lignina atua como um cimento ou agente de endurecimento entre as fibrilas.[56, 63, 65]

A hemicelulose é um polímero natural de baixo peso molecular, denominado polissacarídeo. Sua estrutura é altamente ramificada, hidrofílica e com baixo grau de cristalinidade, portanto, um material altamente amorfo.[64] A lignina também é um polímero constituído por arranjos irregulares de fenilpropano, ramificada e hidrofóbica.[65]

Já a celulose, independente da sua origem, é definida como um homopolímero de cadeia linear de alta massa molar, formado por unidades de β -D-glucopiranosose ($C_6H_{10}O_5$) ligadas entre si covalentemente por ligação β -1,4-glicosídicas, ou seja, ligações que ocorrem entre os carbonos nas posições 1 e 4 por meio de uma ponte de oxigênio.[2, 56, 63, 67, 68] Como pode ser observado na Figura 8.

Figura 8 - Estrutura química da celulose.

Fonte: (Samir, et. al, 2004) [9]

Também existem as ligações intermoleculares, ou seja, ligações entre diferentes cadeias de celulose. As ligações de hidrogênio ocorrem entre o hidrogênio, dos grupos hidroxilas, e o oxigênio, localizado na cadeia principal.[59] Essas interações estabilizam as cadeias, tendo, assim, um papel importante na formação de um polímero de alto grau de cristalinidade da celulose. Propriedade que confere uma ordenação das cadeias ao longo do seu eixo principal, formando arranjos geométricos com dimensões bem definidas e, assim, a celulose apresenta uma célula unitária. Entretanto, a celulose não apresenta uma única dimensão e um empacotamento, ou seja, apresenta diferentes polimorfismos que dependem da fonte e do método de extração.[56]

Como já mencionado, a hemicelulose e a lignina são polímeros amorfos e a celulose é um polímero cristalino, juntos, formam a fibra de celulose semicristalina, como ilustrado na Figura 9. A proporção entre as regiões cristalina e amorfa, determinam o grau de cristalinidade da fibra, e depende da fonte de extração.[2, 9, 56]

Figura 9 - Ilustração das regiões amorfas e cristalinas que compõem a fibra de celulose.

Fonte: (Silva e D'Almeida, 2009)[66]

O processo de separação das regiões cristalinas e amorfas da fibra de celulose poder ser realizada por meio de hidrólise ácida. Esse procedimento, consiste na destruição das regiões amorfas (hemicelulose e lignina) por ação de um ácido. Enquanto as regiões amorfas são destruídas, os domínios cristalinos se mantêm intactos por serem menos acessíveis a solução ácida.[9, 66]

3.2.2. Polimorfismo da fibra de celulose

Como já mencionado, a celulose é um polímero polimorfo, ou seja, apresenta diferentes dimensões e empacotamentos.[56] A celulose I foi o primeiro modelo da estrutura cristalina da celulose nativa, e seus parâmetros

foram determinados apenas pela técnica de difração de raio X (DRX).[64, 69] Mais tarde, estudando a celulose de diferentes fontes com a técnica de Ressonância Magnética Nuclear de Alta Resolução, observou-se que a celulose nativa possuía duas estruturas cristalinas distintas, denominadas celulose I α e I β . [63, 64, 68]

As celulosas I α e I β possuem as cadeias celulósicas com configurações paralelas, mas se diferenciam em suas ligações de hidrogênio, e, portanto, possuem diferentes estruturas cristalinas. A celulose I α possui uma célula unitária triclinica e é encontrada em maior proporção em plantas. Já a celulose I β é formada por uma célula unitária monoclinica e é mais predominante de algas e bactérias. A celulose I α é uma fase metaestável e pode ser convertida irreversivelmente para a forma mais estável, celulose I β , através de tratamentos hidrotérmicos em solução alcalina em altas temperaturas, tratamentos em solventes orgânicos, ou a partir de tratamento com gás hélio.[56, 59, 69–71]

A partir da celulose I, pode-se obter outros cinco tipos de polimorfismos, de acordo com o tratamento realizado. Ao submeter a celulose I a um tratamento químico ou térmico, ocorrem alterações nas dimensões das células unitárias, resultando em diferentes polimorfismos, tais como: II, III₁, III₂, IV₁ e IV₂. Na Figura 10, pode-se observar alguns tratamentos químicos que podem ser realizados para produzir cada tipo de polimorfismo.[56]

Figura 10 - Métodos de transformação da celulose nativa em diferentes tipos de polimorfismo.

Fonte: (Silva e D'Almeida, 2009)[66]

Dentre os polimorfismos mais estudados, destacam-se a celulosas I α , I β e II. As celulosas I α e I β são estudadas por serem encontradas na natureza, enquanto a celulose II é estudada devido a sua maior relevância técnica,

principalmente por apresentar estabilidade e ótimas propriedades.[56] A preparação da celulose II a partir da celulose I, como ilustrado na Figura 10, é irreversível, o que sugere que a celulose II é termodinamicamente mais estável do que a celulose I.[66]

A celulose II, assim como a celulose I β , apresenta sua estrutura cristalina monoclinica, porém o arranjo das cadeias celulósicas dentro da célula é antiparalela, enquanto na celulose I β é paralela. Suas propriedades são diferentes, pois o arranjo das cadeias antiparalelas permite o estabelecimento de um maior número de ligações intermoleculares de hidrogênio do que a forma nativa. A celulose II é preparada pelo tratamento alcalino denominado por mercerização, nessa etapa, a celulose I é tratada por soluções de hidróxido de sódio com concentração entre 17 a 20%, seguido da remoção do agente de inchamento. Celulose II também pode ser preparado por regeneração, que é a solubilização de celulose I num solvente seguido por precipitação e diluição num meio aquoso. Suas principais aplicações na fabricação de filmes transparentes, como o papel celofane, e fibras têxteis sintéticas, como Rayon e Tencel. [56, 59, 69]

A celulose III, com estrutura cristalina hexagonal, pode ser obtida através de um tratamento reversível com amônia líquida a partir celulosas I α e I β , gerando as celulosas IIII e IIIII respectivamente. Já a celulose IV, com estrutura cristalina ortogonal, também pode ser transformada a partir da Celulose III por meio de um tratamento a alta temperatura na presença de glicerol. O esquema das transformações dos diferentes polimorfismos da celulose está previamente ilustrado na Figura 10.[64]

Estudos já realizados, apresentam curvas de difração de raios X características para cada tipo de polimorfismo, e assim provando a sua existência. As curvas das celulosas I, II, IIII, IIIII, IVI e IVII podem ser observados na Figura 11.[56, 64, 72]

Figura 11 - Curvas de difração de raios X para os diferentes polimorfismos da celulose.

Fonte: (Zugenmaier, 2006)[64]

Analisando as curvas de DRX características para os diferentes polimorfismos da celulose, observa-se que os picos de maior intensidade evidenciam mudanças de estrutura cristalina entre as mesmas. [64]

Na literatura observam-se inúmeros estudos com o objetivo de caracterizar, e até mesmo modificar os diversos polimorfos da celulose cristalina para as mais variadas aplicações tecnológicas. Uma grande parte dessas pesquisas estão no desenvolvimento de nanocompósitos, ou seja, estudos relacionados à extração da região cristalina da celulose para formar, predominantemente, partículas nanométricas, denominadas nanocelulose. [63, 69]

3.2.3. Nanopartículas de celulose

Os consumidores, as indústrias e governo estão, cada vez mais, exigindo produtos renováveis e sustentáveis. Materiais à base de celulose (madeira, cânhamo, algodão, linho, etc.) têm sido utilizados por nossa sociedade como materiais de engenharia para milhares de anos e seu uso continua até hoje, como verificado pelas inúmeras indústrias de produtos florestais, papel, têxteis, etc. Os materiais celulósicos tradicionais não apresentam as propriedades de funcionalidade, durabilidade e uniformidade, que são necessários para a nova geração de produto. Desse modo, os produtos florestais tradicionais têm o seu

papel, mas não podem atender às demandas da sociedade moderna de materiais de alta performance. Nesse sentido, existe uma unidade de reforço fundamental que é usada para fortalecer as estruturas das árvores, das plantas, de algumas criaturas marinhas e algas, a celulose. Ao extrair celulose e modificá-la para obtê-la em escala nanométrica, a maioria dos defeitos podem ser removidos, e assim, pode-se utilizar com material de alta performance.[73, 74]

As nanopartículas de celulose (NCs) são denominadas como partículas cristalinas de celulose constituídas de pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométricas. NCs têm alta razão de aspecto, baixa densidade (1,6 g/cm³) e uma superfície reativa - por apresentar grupos hidroxilas (-OH). Logo, as nanoceluloses apresentam superfície factível de funcionalização, ou seja, permite a adsorção ou reação com substâncias químicas, com objetivo de controlar a polaridade e os grupos presentes na superfície. [20, 66]

Existem diversos estudos na aplicação de nanocelulose isoladas, para reforço em matrizes poliméricas, devido a sua capacidade em melhorar propriedades mecânicas, dielétricas, ópticas, térmicas, dentre outras. [66] Algumas variedades dos nanocompósitos produzidas até à data são transparentes, com resistência à tração superior ao ferro, e com um baixo coeficiente de expansão térmica. Suas aplicações variam de películas de barreira, filmes antimicrobianos, displays flexíveis, implantes biomédicos, farmacêuticos, fibras e têxteis, moldes para componentes eletrônicos, supercapacitores, polímeros eletroativos, e muitos outros.

Existe uma diversidade de tipos de nanopartículas de celulose, que dependem de dois fatores: da biossíntese da microcelulose cristalina, ou seja, a fonte de celulose; e do processo de extração das nanopartículas de celulose a partir da microfibrilas de celulose, o que inclui quaisquer pré-tratamentos, a desintegração ou processos a desconstrução.[56]

A nomenclatura de partículas de celulose não foi padronizada e por isso há um uso inconsistente de termos na literatura para descrever um dado conjunto de nanopartículas de celulose. Entretanto, existe uma tendência na terminologia, o que depende do comprimeto, porcentagem de cristalinidade, morfologia e propriedades das nanopartículas. [1, 56, 75]

O termo geral, nanocelulose, é utilizado como termo para os diversos tipos de partículas com pelo menos uma dimensão nanométrica. Mais especificamente, as nanopartículas à base de celulose são classificadas em três tipos principais: as microfibras de celulose (MFCs), nanofibras de celulose (NFCs) e nanocristais de celulose (NCCs), também denominados como nanowhiscker de celulose (NWCs). Suas diferenças entre dimensão, razão de aspecto (comprimento/diâmetro), cristalinidade, concentração de celulose I β , e suas propriedades podem ser observadas na Tabela 3 e suas morfologias estão ilustradas na Figura 12.[56, 76]

Tabela 3: Resumo dos tipos de nanopartículas de celulose.

Tipo de nanopartícula	Dimensão da nanopartículas			Razão de aspecto	Cristalinidade (%)	I β (%)
	Comprimento (nm)	Espessura (nm)	Altura (nm)			
MFC	500-1000	10-100	10-100		51-69	10 - 66
NFC	500-2000	4-30	4-30	>50		
NCC ou NWC	50-500	3-10	3-10	5-50	54-88	69-94

Fonte: (Moon et. al, 2010)[56]

Figura 12 - Morfologias dos principais tipos de nanopartículas de celulose: a) Imagem obtidas por MEV (Microscopia eletrônica de varredura) da MFC que foi desaglomerado; b) imagem obtidas por MET (Microscopia eletrônica de transmissão) de NFC; e c) imagem obtida por TEM da NCC/NWC.

Fonte: (Moon et. al, 2010)[56]

Observa-se na Tabela 3, que para cada tipo de nanopartícula existe um intervalo de valores possíveis de comprimento, larguras, altura, razão de aspecto, porcentagem de cristalinidade e I β . Essa diferença ocorre devido a

diversos fatores, tais como: variabilidade dos processos de extração; parâmetros do processo de extração (tempo, concentração de ácido e temperatura do processo de hidrólise ácida) e diferença nas técnicas de medição utilizadas.[20, 59]

As microfibras de celulose, em geral, são extraídas por tratamentos mecânicos de polpa de fibras de madeira altamente purificadas. As partículas são consideradas como MFC, por conter várias fibras elementares cada uma consistindo de 36 cadeias de celulose disposto na estrutura da celulose I β . Elas possuem elevada razão de aspecto, ou seja, apresentam alta razão entre o comprimento da fibra (500-1000 nm) e sua altura/espessura (10-100 nm), e contém tanto regiões amorfas quanto cristalinas. As MFCs são aplicadas como agentes espessantes nas indústrias de alimentos e cosméticos.[56, 77]

As nanofibras de celulose também são extraídas por refino mecânicos, porém posteriormente são tratadas quimicamente. Logo, as NFCs se diferenciam das MFCs no processo de fibrilação, formando nanopartículas com menor espessuras. As NFCs apresentam razão de aspecto mais elevada ainda, superior a 50, devido ao comprimento variar entre 500 a 2000 nm e a sua espessura entre 4 a 30 nm, com sua secção transversal quadrada.[56, 78, 79]

Já os nanocristais de celulose, também conhecidos como nanowhiskers de celulose, apresentam formato de bastonetes ou whiskers, ou seja, apresentam um afinamento das extremidades dos cristais, provavelmente, resultado do processo de obtenção. Essas nanopartículas podem ser obtidas por processo de hidrólise ácida de várias matérias-primas, tanto das fibras naturais quanto das nanopartículas já mencionadas (MFC e NFC). A hidrólise ácida ataca apenas as regiões desordenadas da fibra de celulose, e deixa intactas as regiões cristalinas, como pode ser ilustrada na Figura 13. Os NWCs apresentam razão de aspecto entre 5 a 50, devido a seu comprimento variar entre 50-500 nm e sua largura entre 3-10 nm, além de ser altamente cristalino (54-88%), e contendo uma fração elevada de celulose I β (68-94%). [2, 56, 80, 81]

Figura 13 - a) idealização das microfibras de celulose mostrando as regiões amorfas e cristalinas e b) nanocristais de celulose após hidrólise ácida, com remoção das regiões desordenadas.

Fonte: (Moon et. al, 2010)[56]

Os NCCs, como as NFCs, possuem uma reminiscência das regiões cristalinas dentro das fibrilas elementares do processo de biossíntese de madeira e de plantas, e consistem também em 36 cadeias de celulose dispostas em estrutura cristalina da celulose I β (monoclínica), possuindo uma secção transversal quadrada, com planos ("1" "1" "0")_m e (110)_m nas superfícies, como pode ser observado na Figura 14. [56]

Figura 14 - Ilustração esquemática da secção transversal da estrutura cristalina das NCC, mostrando os planos das superfícies terminais.

Fonte: (Moon et. al, 2010)[56]

A cristalinidade das nanopartículas variam com base no teor de região amorfa da fibra de celulose utilizada, pelo processo de extração que pode causar alterações, ou pela razão entre a área superficial e seu volume da nanocarga. Geralmente, as fibras de celulose consistem em regiões cristalinas alternadas com regiões amorfas nas duas direções, como ilustrado na Figura 13, e suas proporções dependem da matéria-prima. A espectroscopia de Raman confirmou

que as cadeias de celulose são diferentes entre as cadeias de superfície e as cadeias de interiores, apenas as cadeias de interiores são verdadeiramente cristalinas, portanto, a proporção de cadeias externa/interna é susceptível de influenciar a percentagem de cristalinidade do material.[56]

3.2.3. Obtenção de nanopartículas de celulose

O isolamento das nanopartículas de celulose, a partir de suas fibras naturais, ocorre em duas etapas: a primeira fase é um pré-tratamento de purificação e homogeneização da fibra de celulose; já a segunda fase refere-se ao isolamento dos domínios cristalinos da estrutura celulósica. [2, 56]

O pré-tratamento envolve a remoção parcial ou completa de partes indesejadas da matriz - como a hemicelulose, lignina e outros – e do isolamento total das fibras individuais. Logo, esse procedimento depende da fonte utilizada de fibra de celulose e a morfologia da nanocelulose desejada.[56, 59] Em geral, este processo consiste em tratamentos com soluções orgânicas, como processo de mercerização ao utilizar hidróxido de sódio ou de potássio, seguido do branqueamento da fibra pela remoção da lignina, por exemplo utilizando uma solução de clorito de sódio.[82] Entretanto, ao utilizar fontes de celulose já processadas industrialmente, como o papel de celulose de alta pureza e os MCCs, não é necessária essa etapa de pré-tratamento.[83, 84]

Já a segunda etapa, consiste em remover a parte amorfa da estrutura, sem que a parte cristalina seja atacada. Essa etapa é fundamental para determinação da morfologia da nanocelulose.[2, 56] Os processos mais encontrados na literatura são: o método biológico por tratamento enzimático; o método mecânico através do desfibrilamento da celulose; o método químico por meio da hidrólise ácida sendo o mais utilizado.[1, 62, 75]

3.2.4. Processos mecânicos

Os processos mecânicos utilizados na obtenção da nanopartículas de celulose são: homogeneização em alta pressão, moedores, refinadores ou tratamentos de ultrassom de alta intensidade. Geralmente, esses processos de alto cisalhamento provocam clivagem transversal da estrutura das microfibras de

celulose, formando as microfibras de celulose, com diâmetro entre 10 e 100nm. Na literatura, Baheti et. al utilizou o moinho de alta energia para obter nanofibras a partir da fita branqueada de juta, [85] e Solana et. al obteve nanofibras pelo processo mecânico do Masuko a partir da polpa de bétulas branqueadas.[56, 74, 86–89]

Como o processo mecânico é, em geral, repetido diversas vezes para obter partículas menores e de tamanhos mais homogêneos, danos mecânicos na celulose cristalina podem ocorrer.[2, 87] Além disso, como as ligações de hidrogênio da superfície das nanopartículas são formadas na etapa de secagem, é comum a formação de aglomerados que dificilmente são separados mecanicamente. Por esse motivo, utiliza-se a reidratação das fibras, promovendo alguns deslocamentos das ligações de hidrogênio entre as fibras e facilitando a remoção das fibras únicas.[56]

3.2.5. Processos enzimáticos

O processo enzimático utiliza as enzimas da classe celulase, composta por endoglicanases, exoglucanases e celulohidrolases.[59, 88, 90] A endoglucanase é responsável por hidrolisar aleatoriamente as regiões amorfas, a exoglucanase ataca a cadeia celulósica a partir de terminais, já a celulohidrolase hidrolisa a celulose a partir dos carbonos C1 e C4.[59]

Esse processo permite formar tanto as nanofibras, quanto os nanocristais de celulose, dependendo da fonte utilizada para a hidrólise. Na literatura, Zhu et. al conseguiu obter nanofibras de celulose a partir da hidrólise enzimática da polpa do eucalipto Kraft,[91] enquanto Niu et. al, utilizou o tratamento enzimático para obter os nanocristais de celulose a partir da casca de arroz.[92]

O processo enzimático é mais específico que a hidrólise ácida, logo apresenta a vantagem de ser um processo menos corrosivo em relação ao processo químico. É importante ressaltar que a hidrólise enzimática não danifica as fases cristalinas da celulose, portanto, forma nanopartículas de celulose relativamente dispersas e de tamanhos uniformes, além de não gerar resíduos químicos de alta periculosidade. Entretanto, trata-se de um processo de alto custo de produção.[90, 93]

3.2.6. Processo químico

A hidrólise ácida é o processo mais utilizado para obtenção de nanocelulose, por ser um processo mais barato e rápido quando comparados aos citados anteriormente.[84] O processo químico, consiste na hidrólise ácida apenas da parte amorfa por ser mais susceptível em relação a parte cristalina. Esse processo, resulta nos nanocristais ou whiskers de celulose. [9, 94]

Os ácidos mais utilizados são o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e o ácido clorídrico (HCl), mas também existem estudos nos quais foi realizado o tratamento com ácido fosfórico (H_3PO_4).[59, 95] Nesse processo, os íons de hidrogênio (H^+) provenientes do ácido, penetram nas cadeias de celulose, predominantemente nos domínios amorfos, e quebram as ligações glicosídicas e liberam cristais individuais. Esse processo, gera nanopartículas com diferentes dimensões, devido à grande liberdade de movimento após a segmentação hidrolítica.[94]

De acordo com a literatura, o processo de hidrólise com ácido sulfúrico, utiliza-se uma concentração que varia entre 60 a 70% em massa, com temperatura até 70 °C e tempo entre 15 minutos a 24 horas. Já para o ácido clorídrico, utiliza-se uma solução com concentração que varia entre 2,5 a 4 mol/L com temperatura em torno de 100 °C.[20, 84]

O processo de hidrólise, gera uma suspensão coloidal das nanopartículas em um meio aquoso, inicialmente ácida e depois neutralizadas. Suas propriedades dependem do tipo de ácido, da concentração do ácido, do tempo e da temperatura de reação. A preparação da suspensão com ácido sulfúrico proporciona em uma suspensão mais estável em relações aos demais ácidos, devido à superfície apresentar grupos sulfonados. Já quando se utiliza o ácido clorídrico, a superfície apresenta grupos hidroxilas, que são instáveis e fáceis de terem as ligações rompidas, como pode ser observado na Figura 15. [9, 56, 96]

Figura 15 - Representação dos grupos funcionais na superfície de nanocelulose após a hidrólise ácida com ácido sulfúrico e clorídrico.

Fonte: (Moon, et. al)[56]

Os grupos sulfonados perdem o hidrogênio e as nanopartículas apresentam uma camada de cargas negativas, responsáveis pela repulsão eletrostática das partículas e, conseqüentemente, formando uma suspensão mais homogênea e sem aglomerações. [9, 56]

A suspensão resultante da hidrólise ácida deve ser resfriada, acrescentando água deionizada gelada ou gelo, para reduzir a velocidade de reação.[83, 84] Em seguida, é necessário que ocorra a etapa de neutralização. Muitos estudos utilizam nessa etapa de neutralização a centrifugação de altas rotações, seguida de diálise por meio de membrana de celulose. Também existem estudos que utilizam soluções alcalinas na reação de neutralização, porém geram subprodutos na solução com maior probabilidade de gerar impurezas no produto final.[57, 82–84]

Para algumas aplicações, necessita-se da nanocelulose seca e não na forma de uma suspensão. Essa etapa pode ser realizada pelo processo de liofilização, ou seja, processo de secagem por sublimação. [20, 56, 63]

3.3. Nanocompósitos de borracha natural reforçados com nanopartículas de celulose

Recentemente há um crescimento no interesse em incorporar nanocristais de celulose, provenientes de diversas fontes, como nanocargas em matrizes poliméricas.[4] Sendo a borracha natural um polímero de origem biológica, o uso de cargas também biológicas é benéfico ao desenvolvimento de materiais nanocompósitos mais sustentáveis.

Negro de fumo é uma das cargas mais utilizadas em borracha natural para diversas aplicações, adicionado para aumentar o módulo de elasticidade e a durabilidade.[2] Ele é originado do petróleo e carcinogênico, sendo importante a busca por substitutos mais ecológicos, reduzindo potenciais problemas de saúde e riscos ambientais. Dentro desse contexto, buscar materiais naturais e renováveis como as nanopartículas de polissacarídeos são uma ótima opção para a produção de compósitos.[8]

Cargas nanométricas e de alta área superficial específica são fundamentais para conferir melhor desempenho mecânico à borracha natural, mas sua eficiência em compósitos é fortemente dependente da homogeneidade da dispersão e interação da carga com a matriz.[19] Essas interações alteram as propriedades reológicas das partículas de látex na suspensão.[8] As nanocargas de origem natural, como a nanocelulose, estão normalmente disponíveis na forma de suspensões aquosas e, dessa forma, a mistura ao látex é uma forma viável de dispersar a nanocarga na matriz.[2]

Na literatura, existem diversos trabalhos que descrevem o efeito da adição de nanocristais de celulose em borracha natural. Entretanto, os trabalhos não descrevem o efeito das nanopartículas no processo de reticulação da borracha. Portanto, a maioria dos trabalhos apenas mistura o látex com as cargas, sem estudar o efeito da carga na reticulação e nas propriedades finais da borracha reticulada.[6]

Apenas misturando o látex com as nanopartículas de celulose, pode-se obter uma melhoria nas propriedades da borracha, como pode ser observado no trabalho de Bendahou et. al..[6, 19] Nesse trabalho, as nanopartículas de celulose foram extraídas da palmeira. Os autores [6] observaram que o módulo de Young da matriz era de $(0,5 \pm 0,15)$ MPa e passou a ser (118 ± 6) MPa com a adição de 10 phr de NC, porém o alongamento na ruptura era de (575 ± 35) e foi para (16 ± 3) .[19]

4. Materiais e métodos

4.1. Materiais

A Tabela 4 apresenta a relação de materiais utilizados para preparação das amostras de borracha natural pura e dos compósitos de borracha natural reforçada com nanocelulose, além de suas características e marcas.

Tabela 4 - Relação de materiais utilizados na preparação das amostras de borracha natural e compósitos de borracha natural com celulose.

Materiais	Marca	Características
Borracha Natural	Colitex ®	Látex centrifugado 60%
Papel Filtro Quantitativo	Casas Americanas	Faixa Azul – 3 micras – 5% de cinzas
Ácido Fosfórico	Casas Americanas	Concentração 85%
Ácido Sulfúrico	Casas Americanas	Concentração 85%
Ácido Acético	Casas Americanas	Glacial (Concentração 100%)

O Látex centrifugado em 60% contém uma dispersão coloidal de partículas de borracha natural em água, preservada com hidróxido de amônia (NH₃), cuja composição contém 39,77% de água; 0,23% de NH₃; e 60,00% de sólidos de borracha natural, fornecida pela empresa Colitex Ind. e Comércio de Látex LTDA, situada em Colina, São Paulo. A Tabela 5 apresenta as propriedades do Látex, de acordo com o fabricante.

Tabela 5 - Propriedades do látex centrifugado comercial.

Propriedades	
Aparência	Líquido branco viscoso
Odor	Característico do hidróxido de amônia
Densidade	0,95 g/ml a 90 °C
Temperatura de decomposição	900 °C
pH	9,8 a 10,8

O papel filtro quantitativo utilizado, matéria-prima para preparação da nanocelulose, é o número 1542 da empresa Casas Americanas, que apresenta

dimensão de 150mm, cinza de 0,00013g e porosidade de 2µm. Os ácidos fosfórico, sulfúrico e acético são utilizados na preparação da nanocelulose e coagulação da borracha natural, respectivamente.

4.2. Parte experimental

4.2.1. Caracterização do látex centrifugado comercial

Para verificação das características do látex centrifugado, fornecidas pela empresa Colitex, foi determinado o conteúdo de sólidos total no látex centrifugado e analisado o pH da solução. Também foi analisada a distribuição do tamanho das partículas de borracha natural em látex.

4.2.1.1. Determinação do conteúdo de sólidos totais no látex centrifugado.

A determinação do conteúdo de sólidos totais no látex é obtida pela razão entre as massas de látex à temperatura ambiente e o teor de sólidos obtido após evaporação da água. Para essa análise, cinco amostras de 2 ml foram previamente pesadas e, posteriormente, submetidas a temperatura de 60° por 24 horas em estufa, para a evaporação da água e obtenção do conteúdo sólido. Em seguida, as amostras foram novamente pesadas para a obtenção da concentração de sólidos no material. Logo, o teor de sólidos foi determinado por meio da equação 1.

$$TSC = \frac{m_1}{m_2} * 100 \quad \text{Eq. 1}$$

Onde, m1 é a massa do material seco e m2 é a massa do látex.

4.2.1.2. Medida do pH do látex centrifugado

O látex centrifugado apresenta sólido de borracha natural, água e hidróxido de amônia. A concentração do último componente é responsável por tornar a solução básica. Desse modo, o pH foi medido utilizando um pHmetro da marca Hanna Instruments modelo HI2221.

4.2.1.3. Distribuição de tamanho de partícula de borracha natural em látex

A distribuição de tamanho de partícula de borracha natural no látex foi realizada por espalhamento de luz dinâmico num analisador Malvern, da marca Instruments Nano ZS. A amostra foi preparada diluindo o látex centrifugado em água deionizada, até atingir uma concentração de 0,04 grama de sólido de borracha natural para 100 ml de solução.

4.2.2. Caracterização da borracha natural depois de coagulada

4.2.2.1. Viscosidade Mooney

Para medir a viscosidade Mooney (VR) foi utilizado um disco metálico envolto por uma amostra de borracha natural (sem aditivos), contido numa câmara rígida, mantida a temperatura constante de 100 ± 5 °C. Nesse ensaio o disco metálico gira lentamente em uma direção, durante 4 minutos. A viscosidade Mooney é dada pela resistência oferecida pela borracha a esta rotação, medida em uma escala convencionada e definida com viscosidade Mooney. A amostra foi preparada após 20 minutos de mastigação e preparou-se um corpo de prova com cerca de 50 mm de diâmetro e 6 mm de espessura, com um furo central de 8mm.

4.2.2.2. Determinação do extrato acetônico

A determinação do extrato acetônico é a fração de substâncias não-borracha solúvel em acetona. Para essa análise, dois corpos de prova com massa de 2 gramas e aproximação de 0,1 miligrama foram adicionados em um extrator tipo Soxhlet e a extração com acetona foi realizada por um período de 16 horas. A acetona foi removida por evaporação em banho-maria e o extrato foi pesado para determinação da fração mássica de sólidos não-borracha.

4.2.2.3. Método de preparação de nanocelulose

As nanopartículas de celulose foram obtidas por dois métodos químicos diferentes: por hidrólise ácida com ácido ortofosfórico (H_3PO_4) e com ácido sulfúrico (H_2SO_4), denomino-as como NC P e NC S, respectivamente. A metodologia utilizada para cada método químico foi dividida em cinco etapas:

hidrólise ácida; centrifugação; diálise; filtração; e cálculo de concentração de nanocelulose.

4.2.3. Metodologia de obtenção de nanocelulose por hidrólise com ácido ortofosfórico (NC P).

Para resumir o processo de obtenção de nanopartículas de celulose por hidrólise com ácido ortofosforico foi realizado um fluxograma, ilustrado na Figura 16.

Figura 16 – Fluxograma de obtenção de NC P

4.2.3.1. Hidrólise ácida

Utilizou-se o papel de filtro quantitativo, como fonte de celulose, e ácido ortofosfórico. Foram misturados na proporção 1:20, a massa do papel em relação ao volume do ácido ortofosfórico, com molaridade 10,5 mol/L. Como o ácido utilizado apresenta concentração de 85%, foi adicionado água deionizada para manter a estequiometria. Por exemplo, para executar a hidrólise de 30 gramas de papel filtro quantitativo, foram adicionados 167 ml de água deionizada e 433 ml de ácido ortofosfórico com concentração de 85%.

Inicialmente, o papel de filtro quantitativo foi cortado em tiras de aproximadamente 5 mm. Em seguida, foi adicionado água deionizada e o papel foi triturado, com auxílio de um misturador comum de cozinha, como ilustrado na Figura 17.

Figura 17 - Etapa inicial da hidrólise: a) papel cortado em tiras de 5mm; b) umedecido; e c) triturado.

Como o processo de hidrólise ácida é uma reação exotérmica, a adição de ácido deve ser realizada dentro de um banho de gelo, e o ácido foi adicionado lentamente, como ilustrado na Figura 18.

Figura 18 - Etapa intermediária da hidrólise: a) preparação do banho de gelo; b) mistura após adição do ácido.

A reação de hidrólise foi realizada com auxílio de uma chapa aquecedora, a 100 °C, e com agitação mecânica, a uma velocidade inicial de aproximadamente 450 rotações por minuto. Como a viscosidade da solução diminui conforme a hidrólise ocorre, a velocidade do agitador também foi reduzida gradativamente. Ao final da reação, a solução apresentou uma coloração amarelada e textura uniforme, como ilustrado na Figura 19.

Figura 19 - Etapa final da hidrólise: a) montagem do aparato experimental; b) coloração e textura inicial da reação; c) coloração e textura final da reação.

Transcorrido o tempo de reação, cubos de gelo de água deionizada foram adicionados à solução, com o objetivo de finalizar a reação de hidrólise, uma vez que a mesma apenas ocorre em altas temperaturas.

4.2.3.2. Centrifugação

O processo de centrifugação tem como objetivo retirar o excesso de ácido presente na solução. Nessa etapa, utilizou-se a centrífuga da marca Hermle e modelo Z36HK, com rotação de 17000 rpm e temperatura de 4 °C.

A solução foi submetida a 4 ciclos de centrifugação, sendo que o primeiro foi programado para 10 minutos e os seguintes para 5 minutos. Após cada centrifugação, o sobrenadante foi descartado e o precipitado foi dissolvido em água deionizada. O sobrenadante apresentou coloração amarela e o precipitado coloração branca, conforme demonstrado na Figura 20. Após o último ciclo de centrifugação, o precipitado foi novamente dissolvido em água deionizada e a solução foi armazenada.

Figura 20 - Sobrenadante e precipitado nos ciclos de centrifugação: a) antes da centrifugação; b) após primeiro; c) segundo; d) terceiro; e e) quarto ciclo.

4.2.3.3. Diálise

A diálise também tem o objetivo de neutralizar a solução. A solução com nanocelulose foi colocada em uma bolsa de membrana de celulose semi-permeável, e a mesma foi colocada em contato com água deionizada. O aparato experimental montado permite que a bolsa contendo a solução fique em contato com água deionizada corrente, alimentada a uma vazão de 3 litros por hora, como ilustrado na Figura 21.

Figura 21 - Aparato experimental montado para a diálise.

Inicialmente a solução apresentou pH entre 4 e 5 e depois de 36 horas de diálise a solução apresentou pH entre 6 e 7, indicando que a solução foi neutralizada.

4.2.3.4. Homogeneização.

A homogeneização foi realizada em duas etapas: inicialmente se utilizou o dispersor - IKA Works modelo T25 Basic - por 5 minutos à 14.000 rpm. Em seguida, a solução foi submetida à ponteira de ultrassonificação - equipamento Sonic modelo VCX750 - por 5 minutos com potência de 70%. E obteve-se uma suspensão homogênea, espessa e branca.

4.2.3.5. Cálculo da concentração de NC P na solução

Para o cálculo da concentração de NC P, cinco alíquotas de 2 ml de solução, após homogeneização, foram secas em uma estufa a vácuo, com temperatura de 60°C por 12 horas. Essas alíquotas foram pesadas e sua média e desvio padrão foram calculados. Desse modo, obteve-se a concentração na unidade gramas de celulose por mililitros de solução.

4.2.4. Metodologia de obtenção de nanocelulose por hidrólise com ácido sulfúrico.

Para resumir o processo de obtenção de nanopartículas de celulose por hidrólise com ácido sulfúrico foi realizado um fluxograma, ilustrado na Figura 22.

Figura 22 – Fluxograma para obtenção de NC S

4.2.4.1. Hidrólise ácida

A fonte de celulose utilizada também foi papel de filtro quantitativo faixa azul e o ácido sulfúrico (H_2SO_4) foi diluído para obter a concentração de 63% (m/m). Assim, a mistura foi realizada seguindo a proporção 1:10 (g/ml), com relação a massa de papel e o volume de ácido.

Diferente do processo anterior, nesse caso o papel só foi cortado em quadrados de aproximadamente 1 cm^2 . O ácido é então adicionado lentamente ao papel de filtro e a mistura deve ser colocada em agitação constante por 70 minutos a 45°C , com auxílio de uma chapa aquecedora. Ao término desse processo a solução é resfriada, afim de finalizar a reação de hidrólise.

4.2.4.2. Centrifugação, Diálise e Homogeneização

O processo de centrifugação, diálise e homogeneização são muito semelhantes ao descrito no mesmo para obtenção do NC P. A única diferença é que o processo de diálise demora aproximadamente dez dias, devido o ácido ser mais forte e assim necessita-se de um maior tempo para atingir pH entre 6 e 7.

4.2.5. Caracterização das nanopartículas de celulose

A celulose obtida por hidrólise ácida foi caracterizada quimicamente e morfológicamente, por cinco ensaios distintos: microscopia eletrônica de transmissão; difração de raios X; espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier; fluorescência de raios X e análise termogravimétrica.

4.2.5.1. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As amostras de NCs foram analisadas no microscópio eletrônico de transmissão Jeol-1010, localizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica da Faculdade de Medicina da USP. Nesse ensaio foi utilizada uma tensão de aceleração de 80kV, com aumentos de 40000 até 80000 vezes.

As amostras de nanopartículas de celulose foram preparadas por dissolução em água, até atingir a concentração de 25 µg/mL, seguido por dispersão por ultrassonificação, com potência de 70% por 5 minutos. Uma gota da solução foi colocada em tela (gride) de cobre recoberta com filme suporte de carbono e seca em estufa à vácuo por 15 minutos à 60 °C.

Para o cálculo do diâmetro (d), comprimento (L) e razão de aspecto (RA) das NCs foi utilizado o software ImageJ. Foram utilizadas 12 micrografias obtidas por TEM, obtendo-se pelo menos 25 nanopartículas de celulose isoladas, as quais foram utilizadas para o cálculo da média aritmética de cada parâmetro, e o respectivo desvio padrão.

4.2.5.2. Microscopia de força atômica

A celulose nanocristal foi caracterizada por microscopia de força atômica (AFM), no equipamento FlexAFM do NanoSurf, disponível no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), localizado em Campinas. O ensaio foi realizado utilizando o modo de surfing. Para análise AFM, a suspensão aquosa de NC foi diluída a 0,001% em massa, utilizando água destilada. Antes da análise AFM, uma gota de suspensão foi depositada sobre superfície de mica e seca a 25 °C.

4.2.5.3. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A análise de XPS foi realizada no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNnano) localizado em Campinas, utilizando o equipamento K-alpha XPS (termo Fisher Scientific, UK). Os espectros de varredura e os espectros de alta resolução foram obtidos com energia entre 0 a 1000 eV, com resolução de 1 eV e 0,1 eV, respectivamente. As análises dos dados foram realizadas com o software Thermo Advantage. As amostras foram utilizadas na forma de filmes, que foram colocados no suporte do equipamento.

4.2.5.4. Difração de raios X

Os ensaios de difração de raios X (DRX) foram realizados utilizando a metodologia do pó, para a amostra de NC previamente seca, e, diretamente, o papel filtro quantitativo. Nesse ensaio foi utilizado um difratômetro marca Rigaku modelo Miniflex, com radiação $K\alpha$ de Cobre (Cu) de comprimento de onda de 1,544 Å, gerada com tensão de 30 KV e corrente de 10 mA. O ângulo de varredura, 2θ , variou entre 2 a 40°, com passo de 0,02 °/min.

A partir das curvas obtidas por DRX, foi calculado o índice de cristalinidade (I_c) das amostras de acordo com o método de subtração do halo amorfo. Com auxílio do software Origin Pro 8.0 um ajuste da linha base foi aplicado à curva do material amorfo, de tal modo que após a subtração do espectro amorfo, a partir do espectro original, nenhuma parte do espectro resultante contém um sinal negativo. Assim, o I_c é calculado através da razão entre a área da região cristalina e a área total, conforme equação 2:

$$I_c (\%) = \frac{A_c}{A_t} * 100 \quad \text{Eq. 2}$$

Onde: A_t é a área total da curva de DRX e A_c é a soma das áreas dos picos que correspondem à estrutura cristalina da celulose, calculados após correção da linha base.

4.2.5.5. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As amostras do papel de filtro quantitativo e de NC foram analisadas por FTIR, utilizando um equipamento marca Nicolet, modelo ID5 ATR, localizada no Laboratório de Síntese Polimérica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. As amostras foram analisadas em modo de ATR (refletância total atenuada).

4.2.5.6. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) da amostra de NC foi realizada utilizando-se um equipamento marca Netzsch, modelo STA 449, pertencente ao Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Engenharia Química. O ensaio foi baseado na norma ASTM E1131-08. A amostra de NC foi aquecida da temperatura ambiente até 1000 °C, a uma taxa de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio, a um fluxo de 20 ml/min. Foi utilizado cerca de 10 mg de amostra, em um cadinho de alumina. [97]

4.2.6. Método de preparação do compósito de borracha natural com nanocelulose

Os compósitos foram preparados a partir do látex centrifugado e da dispersão de nanocelulose. Esse processo foi dividido em sete etapas: mistura do látex e da nanocelulose; coagulação do látex; lavagem; secagem; mastigação em misturador aberto; análise de propriedades reométricas; e prensagem. Para a preparação da borracha natural, não foi realizada a primeira etapa do processo, porém, as demais foram efetuadas.

Para estudo da concentração de nanocelulose, preparada por ambos os métodos, na borracha natural, foram preparados quatro tipos de amostras diferentes, descritos na Tabela 6.

Tabela 6 - Descrição de amostras preparadas.

Nome da amostra	Composição
BR	Borracha natural
BR 2,5 NC P	Borracha natural com 2,5 <i>phr</i> de NC P
BR 5 NC P	Borracha natural com 5 <i>phr</i> de NC P
BR 10 NC P	Borracha natural com 10 <i>phr</i> de NC P
BR 2,5 NC S	Borracha natural com 2,5 <i>phr</i> de NC S
BR 5 NC S	Borracha natural com 5 <i>phr</i> de NC S
BR 10 NC S	Borracha natural com 10 <i>phr</i> de NC S

4.2.6.1. Mistura do látex centrifugado e nanocelulose

A obtenção de um compósito com melhorias na propriedade da fase matriz depende da dispersão e distribuição da carga na matriz. Como látex centrifugado está disperso em água, assim como a dispersão de nanocelulose, ambos foram misturados em solução aquosa, conforme a composição desejada, sob agitação, utilizando-se um misturador mecânico na velocidade de 500 rpm, por duas horas, como ilustrado na Figura 23.

Figura 23 - Mistura do látex centrifugado e a dispersão de nanocelulose.

4.2.6.2. Coagulação

Para uma completa coagulação do látex foi adicionado ácido acético, a uma concentração de 3 mol/L. Como foi utilizado ácido acético glacial, então o ácido foi diluído em água deionizada, de acordo com a concentração desejada.

A coagulação foi realizada em pequenas porções, adicionando-se em torno de 20 ml da solução de látex com nanocelulose em um Becker de 100 ml, com adição lenta de até 10 ml de ácido acético (3 mol/L) à solução. Essa etapa resultou na obtenção de borracha natural pura ou compósito de borracha natural com nanocelulose, e ácido acético como impureza. A sequência de etapas acima descritas pode ser observada na Figura 24.

Figura 24 - a) materiais utilizados na coagulação; b) mistura de látex e solução de nanocelulose; c) início da coagulação com formação de precipitado ao redor do bastão de vidro; d) coagulação total e obtenção da amostra coagulada (“bolas”).

4.2.6.3. Lavagem

É necessária a extração do ácido acético utilizado na etapa de coagulação das amostras de borracha natural pura e do compósito com NCs. Dessa forma, as partículas esféricas foram imersas em aproximadamente 3 litros de água deionizada por 5 dias, substituindo a água a cada 12 horas, conforme ilustrado na Figura 25. Foi realizado um controle de pH, durante os 5 dias, até a obtenção de pH entre 6 e 7.

Figura 25 - a) Amostra esférica de borracha natural sendo lavada com água deionizada; b) depois de 5 dias de lavagem

4.2.6.4. Secagem

As amostras de borracha natural pura e com NCs foram secas à temperatura de 60 °C em estufa durante 12 horas. Em seguida, as amostras foram passadas em um misturador aberto para eliminar o restante de água que pudesse ficar retido nas amostras. A eliminação da água ocorre devido ao processo de cisalhamento gerado pela compressão no misturador aberto. A abertura dos cilindros do misturador aberto foi, inicialmente, de 1,5 mm e no final do processo de 0,5mm. O procedimento não teve controle de temperatura e foi realizado com duração aproximada de 2 horas.

4.2.6.5. Mastigação em misturador aberto

Essa etapa tem o objetivo de mastigar a borracha natural e misturar os aditivos em sua composição. Foi utilizado um misturador aberto de laboratório da marca Mecanoplast, modelo C400 I, com rotação 25 X 34 rpm e fricção 1:1,4.

A etapa inicial de mastigação é realizada por aproximadamente 20 minutos. Nessa etapa, todas as amostras, depois de secas, são adicionadas na calandra até formar um filme no cilindro de maior velocidade. Durante o procedimento, a temperatura da amostra aumenta, cerca de 70 °C, devido ao cisalhamento gerado pelo movimento dos cilindros.

Em seguida ocorre a etapa de adição dos compostos aditivos, calculados pelo sistema per hundred of rubber. A quantidade de borracha natural e nanocelulose foram calculadas na etapa inicial de mistura do látex centrifugado com as NCs.

Os aditivos foram adicionados separadamente, seguindo a seguinte ordem de adição: óxido de zinco, ácido esteárico, MBTS, TMTD e enxofre, nas proporções da formulação básica indicada na Tabela 7. Ao adicionar um aditivo, a borracha passa constantemente pelos cilindros, até formar um material homogêneo, para posterior adição de outros aditivos.

Tabela 7 - Formulação básica da borracha natural.

Componentes	Quantidade (<i>phr</i>)
Borracha Natural	100
Óxido de zinco	5
Ácido Esteárico	2
MBTS	2
TMTD	1
Enxofre	2,5

4.2.6.6. Análise das propriedades reométricas

Foram realizadas análises reométricas das amostras não reticuladas, com objetivo de se obter o tempo de reticulação. O equipamento utilizado consiste de um reômetro de cavidade móvel, da marca Teametro, com arco de $\pm 1^\circ$, que opera segundo a norma ASTM D2084.

A análise reométrica foi realizada para a obtenção do tempo de reticulação do material, que será utilizado durante a prensagem do material. A curva de torque em função do tempo foi realizada por 10 minutos, e o tempo de reticulação foi calculado quando o torque atingiu 90% do valor máximo (t_{90}).

4.2.6.7. Prensagem

Os corpos de prova foram reticulados em uma prensa hidráulica com molde padrão (ilustrado na Figura 26). A prensagem foi realizada na temperatura de 160 °C e pressão de 15 MPa. O tempo de prensagem foi determinado na etapa de reometria, e foi inferior a 10 minutos.

Figura 26 - a) prensa hidráulica; e b) molde.

A amostra obtida apresentou 3 mm de espessura, no formato do molde. Para a preparação de corpos de provas, utilizou-se facas de tamanho padronizado, conforme norma empregada para cada tipo de análise.

4.2.7. Caracterização da borracha natural pura e dos compósitos de borracha natural reforçada com nanopartículas de celulose

As amostras de borracha natural pura e dos compósitos de borracha natural reforçada com 2,5; 5; e 10 phr de nanocelulose foram analisados morfológicamente, por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo, e suas propriedades térmicas e mecânicas foram caracterizadas por análise termogravimétrica, calorimetria exploratória diferencial, ensaio de tração e dureza Shore A.

4.2.7.1. Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo

A amostra do compósito foi analisada morfológicamente em microscópio eletrônico de varredura (MEV), da marca Phillips, modelo XL-30 MEV-FEG, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP. As micrografias foram coletadas com aumento entre 150 a 20000 vezes e voltagem de aceleração de 15 kV. A análise

foi realizada na superfície de quebra, após a amostra permanecer 6 horas à temperatura criogênica, e as superfícies foram recobertas com ouro ou carbono.

4.2.7.2. Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas dos compósitos foram realizadas, conforme descrito anteriormente, para a amostra de nanocelulose, baseado na norma ASTM E1131-08. Entretanto, as amostras do compósito foram aquecidas da temperatura ambiente até 600°C, a uma taxa de 10°C/min, sob atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 20 ml/min. Foi utilizado cerca de 10 mg de amostra, utilizando-se um cadinho de alumina. [97]

4.2.7.3. Análise Térmica Dinâmico-Mecânica

A análise térmica dinâmico-mecânica das amostras foi realizada utilizando o equipamento DMA 800 da PerkinElmer. As amostras foram aquecidas de -100 a 30°C, com uma taxa de aquecimento de 2°C.min⁻¹, utilizando modo de cantilever único, e a uma frequência de 1 Hz.

4.2.7.4. Calorimetria exploratória diferencial

As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas em um equipamento DSC Maia 200, da marca Netzsch, disponível no Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Engenharia Química, baseadas nos procedimentos descritos na norma ASTM E1269-11. Em uma primeira etapa, as amostras foram resfriadas da temperatura ambiente até -100 °C, à taxa de 10°C/min, sob atmosfera de nitrogênio, a um fluxo de 50 ml/min. Na segunda etapa, as amostras foram aquecidas de -100 °C até a temperatura ambiente. Amostras de aproximadamente 10 miligramas de borracha natural puro e do compósito com NCs foram seladas em cadinhos de alumínio. [98]

4.2.7.5. Ensaio de tração

O ensaio de tração foi baseado na norma ASTM D412-06, e realizado em uma máquina universal da marca Alpha Technologies, modelo Tensometer T 2000, com célula de carga 1 kN. O ensaio foi realizado a temperatura ambiente e com

velocidade de deslocamento de garras de 500 mm/min. O ensaio foi realizado em pelo menos cinco corpos de prova. [99]

4.2.7.6. Dureza Shore A

O ensaio de dureza Shore A foi baseado no tipo A da norma ASTM D2240, o equipamento utilizado foi o Durômetro de elastômeros e polímeros tipo A da marca Maqtest. O teste foi realizado aplicando um peso de 1kgf, com o tempo de penetração de 1 segundo. Os corpos de prova foram obtidos diretamente da análise de reômetria, na qual o corpo de prova apresenta espessura final de 6mm. O ensaio foi realizado em dez pontos diferentes para o cálculo de sua média e, respectivo, desvio padrão. [100]

5. Resultado e Discussões

Os resultados do trabalho serão discutidos em quatro itens: análise do látex centrifugado, da nanocelulose, da borracha natural antes da vulcanização e do compósito de borracha natural vulcanizado.

5.1. Análise do látex centrifugado

Os resultados das análises do látex centrifugado com 60% de sólidos totais serão apresentados nos subitens seguintes.

5.1.1. Determinação do conteúdo de sólidos totais no látex centrifugado.

O conteúdo de sólidos totais é um parâmetro que determina a quantidade de sólidos totais presente no látex, que são, em sua maioria, sólidos de borracha natural, dado importante para os cálculos na preparação dos compósitos.

A concentração média de sólidos de borracha natural no látex centrifugado é de 60,3 %, com desvio padrão de 0,5 %. Com base nestes valores, foi estabelecido um intervalo de confiança de $60,3 \pm 1,0$, com nível de significância de 95,44%. Tal resultado é compatível com o fornecido pela empresa produtora do látex, cujo laudo apresenta o valor de 60% para o conteúdo de sólidos totais.

A concentração de borracha natural no látex foi utilizada para todos os cálculos desse trabalho. É importante ressaltar que, para todos os procedimentos, o látex foi medido em massa e não em volume, devido à dificuldade de manuseio, por ser um líquido de alta viscosidade.

5.1.2. Medida do pH do látex centrifugado

O látex centrifugado precisa de um estabilizador para evitar sua coagulação prematura, ou seja, precipitação dos sólidos de borracha natural da solução, logo depois do processo de sangria.[33, 38] A amônia é um estabilizador muito utilizado, por ser uma base de Brönsted-Lowry, que ao reagir com água forma hidroxila, como pode ser observado na reação:

Na solução do látex, as hidroxilas ficam ao redor dos sólidos de borracha natural, fazendo com que as partículas de borracha apresentem carga negativa ao seu redor e, portanto, a coagulação é evitada devido às repulsões eletrostáticas.[38] Deste modo, a estabilidade da dispersão coloidal depende da concentração de amônia, ou seja, da quantidade de cargas negativas no sistema. Em geral, utiliza-se uma solução de 0,7% em massa de amônia, mas para estabilização por longos períodos são adicionadas concentrações superiores.

O pH medido do látex centrifugado foi de 10,83 à temperatura de 23°C, o que corrobora com os dados fornecidos pelo fornecedor.

5.1.3. Distribuição de tamanho de partícula de borracha natural em látex

A distribuição de tamanho de partícula de sólidos totais foi realizada para a amostra de látex centrifugado diluído em água deionizada com concentração de 0,0003 % em volume de sólidos. Essa análise determina a porcentagem, em volume, de partículas para um determinado tamanho de partículas, como pode ser observado na Figura 27.

Figura 27 - Curva da distribuição de tamanho de partículas de borracha natural em látex.

Observando a Figura 27, nota-se que o tamanho das partículas está distribuído em uma única população. A faixa de tamanho de partículas encontrada foi entre 0,18 até 2,5 µm, sendo a média de 1,01 µm. O trabalho de

Abraham et. al. [104, 105] utilizou látex com tamanho médio de partículas de sólidos de borracha natural de aproximadamente 1 μm . Neste trabalho, o látex com hidróxido de potássio, enxofre, ZDC (ditiocarbamato de zinco), ZMBT (zinco 2-mercaptobenzotiazol) e óxido de zinco foi vulcanizado por casting e obteve-se módulo de $1,3 \pm 0,2$ MPa, resistência à tração na ruptura de $1,6 \pm 0,2$ MPa e alongamento de 919 ± 19 %.

5.2. Análise da borracha natural depois de coagulada

A borracha natural depois de coagulada também foi caracterizada pelas técnicas de viscosidade Mooney e extrato acetônico.

5.2.1. Viscosidade Mooney

A viscosidade Mooney (VR) é um parâmetro de extrema importância para a indústria de borracha em geral. Para o processamento, uma borracha com alta viscosidade Mooney requer longos tempos de pré-mastigação ou a necessidade de incorporação de aditivos caros para tornar o material processável. Por outro lado, borrachas muito flexíveis, com baixa viscosidade Mooney, praticamente não requerem mastigação, mas não podem ser submetidas a determinadas condições de processamento [111, 112]. A viscosidade Mooney (VR) pode apresentar correlações razoáveis com a massa molar média e a sua distribuição, onde borrachas com alta massa molar possuem alta VR. Entretanto, a alta viscosidade também pode estar relacionada com as substâncias não-borrachosas e com o conteúdo de gel [111, 113].

A viscosidade Mooney do material estudado no presente trabalho (1+4) à 100 °C foi de 52,98. O valor é relativamente parecido com o observado na literatura. Montha et. al. mediu a viscosidade Mooney para algumas borrachas naturais preparadas por látex e os valores variaram entre 46 e 57. [114]

A viscosidade Mooney também pode estar relacionada com propriedades não intrínsecas do material, como: tempo de estocagem, condições de temperatura e umidade de armazenamento do material e a massa total adicionada no cilindro aberto para mastigação. Ao processar com uma maior quantidade de massa, é possível se obter um valor de VR um pouco maior do

que nas composições processadas com menor massa, fato que pode estar relacionado com uma menor plastificação do composto, devido a um menor cisalhamento sofrido pelo material [113].

5.2.2. Determinação do extrato acetônico

A determinação do extrato acetônico é um parâmetro representado pela porcentagem de não-borracha do látex coagulado solúvel em acetona. Os principais componentes são os ácidos graxos, ésteres de esteróides, carboidratos, proteínas, lipídios e outras substâncias. Uma alta porcentagem de extrato acetônico influencia negativamente nas características físicas do produto final da borracha natural. Na literatura, é estabelecida que a porcentagem de extrato acetônico deve ser inferior a 3,5% [111]. Os lipídios associados à borracha podem atuar como plastificantes internos, sendo que alto valor de extrato acetônico com consideráveis quantidades de lipídeos pode induzir a baixos valores de viscosidade Mooney [111].

O extrato acetônico do látex coagulado, utilizado nesse trabalho, foi de $2,57 \pm 0,78\%$, intervalo determinado com o dobro do desvio padrão, para um nível de significância de 94,55%. O valor obtido é inferior ao estabelecido na literatura, o que pode indicar que o látex utilizado apresenta menor quantidade de impurezas que o estabelecido como padrão [111].

5.3. Análise das nanopartículas de celulose

As nanopartículas de celulose foram obtidas por dois métodos químicos diferentes, um utilizando hidrólise com ácido ortofosfórico e outro com ácido sulfúrico, e ambas formaram uma dispersão estável em água, depois do processo de homogeneização, como pode ser observado na Figura 28.

Figura 28: Dispersão de nanopartículas de celulose obtidas por: a) ácido ortofosfórico e b) ácido sulfúrico.

A dispersão obtida a partir da hidrólise com ácido ortofosfórico apresenta um aspecto leito. Já a dispersão obtida com ácido sulfúrico tem um aspecto coloidal.

O trabalho de Bendahou et al. demonstrou que a homogeneização da dispersão de nanocelulose extraída da palmeira, faz com que um sistema de duas fases se torne uma suspensão translúcida estável. O mais interessante é que a suspensão não sedimenta e nem flocula depois da homogeneização [11]. O mesmo aconteceu nesse trabalho, onde as suspensões preparadas por ambos os métodos ficaram estáveis.

Para cada método químico foi determinada a concentração da massa de nanocelulose pelo volume da dispersão. E, em seguida, foi realizado o cálculo de rendimento (massa/massa) da quantidade de nanopartículas de celulose obtida em relação ao papel filtro quantitativo utilizado.

A concentração média da dispersão obtida pelo método com ácido ortofosfórico foi de 0,029 g/ml, com desvio padrão de 0,001 g/ml. Com base nestes valores estabeleceu-se um intervalo de confiança de $0,029 \pm 0,002$, com nível de significância de 95,44%. Como foram utilizados 30 gramas de papel filtro quantitativo e obteve-se uma dispersão com 734 ml, então, o rendimento aproximado foi de 70,9%.

Já a concentração média da dispersão de nanocelulose preparada com ácido sulfúrico foi de 0,019 g/ml, com desvio padrão de 0,002 g/ml. Com base nesses valores, foi estabelecido um intervalo de confiança de $0,019 \pm 0,004$ g/ml, com nível de significância de 95,44%. Nessa preparação também foi utilizado 30 gramas de papel filtro. Porém, obteve-se uma dispersão de 1042 ml, e portando o rendimento do método foi de aproximadamente 65,9%.

5.3.1. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão foi uma das técnicas utilizadas para análise morfológica das nanopartículas de celulose obtidas por ambos os métodos de hidrólise. Algumas micrografias obtidas por MET, com diferentes aumentos, podem ser observadas na Figura 29.

Figura 29 - Micrografias obtidas por MET de amostras de nanocelulose preparadas com a) b) ácido ortofosfórico; c) e d) ácido sulfúrico. As imagens a) e c) possuem barra com tamanho de 0,5 μm , já as imagens b) e d) de 0,2 μm .

Pela Figura 29 pode-se observar que as NCs preparadas por ambos os métodos químicos possuem formato de finas agulhas e que os diâmetros destas partículas se encontram na escala nanométrica, com morfologia semelhante à Figura 12 c), apresentada na revisão bibliográfica deste trabalho, a qual descreve a morfologia dos nanocristais de celulose [56].

As micrografias ilustradas nas Figura 29 a) e c) apresentam o mesmo aumento, porém, a primeira é preparada a partir do ácido ortofosfórico e a segunda pelo ácido sulfúrico. Com essas imagens, nota-se que as NCs P apresentam maior comprimento do que as NCs S. Com essas micrografias também é possível observar que apesar do preparo das amostras ter sido através da ultrassonificação, as NCs P possuem maior tendência a se aglomerarem do que as NCs S. O que colabora com a literatura, pois Espinosa et al. mostraram que ao realizar a hidrólise ácida com ácido fosfórico, a dispersão da nanocelulose em água é menos estável do que a dispersão aquosa de NCs obtidas por hidrólise com ácido sulfúrico [95].

5.3.2. Microscopia de força atômica (AFM)

A microscopia de força atômica foi outra técnica utilizada para determinar as dimensões das nanopartículas de celulose. Kvien et al. já observaram que a técnica por AFM é uma alternativa à MET, pois não tem limitações de contraste e de resolução. Contudo, as imagens possuem um formato diferente das

observadas por MET devido ao efeito de broadening. Algumas imagens obtidas por AFM, com diferentes aumentos, podem ser observadas na Figura 30.

Figura 30: Imagens obtidas por AFM de amostras de nanocelulose preparadas com a), b) ácido ortofosfórico; c) e d) ácido sulfúrico.

As imagens apresentadas na Figura 30 corroboram com o que foi observado nas micrografias obtidas por MET, indicando a presença de nanocelulose com morfologia de finas agulhas, e com diâmetros na escala nanométrica.

As imagens ilustradas nas Figura 30 a) e b) são as nanoceluloses obtidas por hidrólise com ácido ortofosforico e nas Figura 30 c) e d) são as NCs preparadas com ácido sulfúrico. Como já mencionado na análise de MET, as NCs P são mais alongadas do que as NCs S e estão mais aglomeradas.

Com auxílio do software Gwyddion os valores do diâmetro (D) e comprimento (L) das NCs foram medidos para 25 diferentes nanopartículas

isoladas. O diâmetro foi medido a partir do gráfico gerado para cada nanopartícula de celulose, como pode-se observar na Figura 31, onde Δy representa o diâmetro da nanopartícula e o x o espaço na imagem. A partir desses dados, foi calculada a razão de aspecto, assim como a suas médias e seus respectivos desvios padrão, e estão apresentados na Tabela 8.

Figura 31: Imagens obtidas por AFM de amostras de nanocelulose preparadas com a) ácido ortofosfórico e b) ácido sulfúrico.

Tabela 8 - Dimensão das nanopartículas de celulose, determinadas por AFM.

	Comprimento (nm)	Diâmetro (nm)	Razão de aspecto (L/D)
NC P	270 ± 89	$5,7 \pm 1,5$	50 ± 24
NC S	209 ± 51	$7,5 \pm 1,9$	29 ± 10

De acordo com a literatura, o valor de razão de aspecto calculado indica que por ambos os procedimentos de hidrólise realizados foram obtidos nanocristais de celulose, pois o valor obtido está entre 5 e 50. O comprimento e

o diâmetro também se enquadram aos valores padronizados de NCC, dispostos na Tabela 3 [56]. A distribuição dos valores de razão de aspecto das partículas é apresentada na Figura 32.

Figura 32 - Distribuição da razão de aspecto.

Com o gráfico da Figura 32, observa-se que as NCs S apresentam menor razão de aspecto em relação às NCs P. Sabe-se que altos valores de RA dos nanocristais de celulose conferem melhores propriedades aos compósitos, quando estes são adicionados à matriz polimérica [63]. Neste caso, acredita-se que a adição de NCs P na borracha natural deve conferir melhorias à fase matriz superiores às obtidas com a adição de NCs S.

5.3.3. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A Figura 33 mostra os resultados obtidos por XPS para amostras de papel e de nanopartículas de celulose preparadas com ácido ortofosfórico e sulfúrico. A Tabela 9 lista a composição de oxigênio, carbono, fósforo e enxofre para cada amostra, determinada a partir da análise de XPS e a relação calculada entre oxigênio e carbono (O / C) para todas as amostras. Todos os espectros de XPS revelam que C(1s) e O(1s) são as espécies predominantes e ocorrem a 286 e 532 eV, respectivamente.

Figura 33 – Curvas obtidas por XPS para amostras de a) papel, b) NC P e c) NC S.

Tabela 9 – Dados de porcentagem atômica obtidas por XPS para as amostras de papel, NC P e NC S.

	% O	% C	%S	%P	O/C
Papel	42,9 ± 0,4	57,1 ± 0,4	0	0	0,75
NC P	43,1 ± 0,3	56,9 ± 0,3	0	0	0,76
NC S	43,5 ± 0,5	56,2 ± 0,5	0,3 ± 0,1	0	0,77

A partir dos dados da Tabela 9, nota-se que todas as amostras apresentam carbono e oxigênio em sua superfície, porém a amostra de NC S também possui átomos de enxofre. Como as nanopartículas de celulose são preparadas a partir do papel por hidrólise, observa-se que o processo utilizando ácido sulfúrico gera átomos de enxofre na superfície, enquanto com o ácido ortofosfórico não. Esses resultados corroboram com o observado no trabalho de Espinosa et al., que afirmaram que as nanoceluloses preparadas com ácido fosfórico apresentam menor quantidade de grupos com carga na superfície, quando comparadas às tratadas com ácido sulfúrico, devido aos grupos sulfatos. [95]

As nanopartículas de celulose são preparadas a partir do papel, e pela Tabela 9, observa-se que com a hidrólise, a quantidade de oxigênio aumenta e a de carbono diminui. Portanto a relação O/C também aumenta. Os valores encontrados para porcentagem de oxigênio e carbono são semelhantes aos observados na literatura. Pan et al., que caracterizaram nanocristais de celulose preparados a partir da celulose microcristalina, pela técnica de XPS, observaram que os NCs apresentaram aproximadamente 40% de oxigênio e 60% de carbono [106].

Como observado na Figura 33, as curvas de C(1s) foram ampliadas, para verificar os tipos de ligação do carbono, e os dados da porcentagem atômica de cada tipo de ligação estão presentes na Tabela 10. As ligações C1 correspondem às ligações de carbono com carbono ou hidrogênio (C-C; C-H); às C2 revelam o átomo de carbono ligado a um átomo de oxigênio com ligação simples (C-O; C-OH); às C3 correspondem a átomos de carbono ligados à

carbonila ou a dois átomos de oxigênio (O-C-O; C=O); e C4 estão associadas a átomos de carbono ligados à carbonila e um outro átomo de oxigênio (O=C-O) [106, 107].

Tabela 10 - Tipos de ligação entre os carbonos e oxigênio das amostras.

	C1%	C2%	C3%	C4%
Papel	81,0 ± 0,3	12,0 ± 1,2	7,0 ± 1,4	0
NC P	77,9 ± 0,4	11,4 ± 0,6	10,7 ± 0,7	0
NC S	75,6 ± 0,6	13,3 ± 0,2	11,2 ± 0,5	0

Nota-se que a ligação da classe C4 não tem efeito nas amostras de papel e de nanocelulose. Para amostra NC P, a contribuição de C1 caiu de 81 para 77,9%; a C2 também caiu de 12 para 11,4%; já C3 aumentou de 7 para 10,7%. Já para a amostra NC S a contribuição de C1 caiu de 81 para 75,6%; de C2 aumentou de 12 para 13,3%; e C3 aumentou de 7 para 11,2%. Nota-se que para ambas amostras houve o aumento da quantidade de ligação do tipo “O-C-O” e “C=O”. Isto pode estar relacionado à oxidação das nanopartículas de celulose, pela alta concentração de ácido utilizado no processo de hidrólise. Nota-se também que a razão de oxigênio/carbono aumentou em relação ao papel.

Esse fenômeno foi observado no trabalho de Pan et al., que estudaram diferentes modos de se obter os nanocristais de celulose a partir da celulose microcristalina, pelo método de hidrólise com ácido sulfúrico. Neste trabalho, os autores observaram que, ao preparar as nanopartículas com alto teor de ácido, a quantidade de ligações da classe C3 aumentava e a razão O/C também.

5.3.4. Difração de raios X

Para se observar qual o tipo de polimorfismo da celulose, para o papel filtro quantitativo e para a nanocelulose, foi realizada a análise de DRX. As curvas podem ser observadas na Figura 34.

Figura 34 - Curvas obtidas por DRX para as amostras de papel filtro e das NCs.

Observando a Figura 34 notam-se 4 picos definidos para 2θ igual a $14,8^\circ$; $16,6^\circ$; $22,7^\circ$; e $34,2^\circ$. Comparando-se as curvas das três amostras com a literatura nota-se que ambas são características da celulose I. O pico de maior intensidade em $2\theta = 22,7^\circ$, referente ao plano (002), está presente nas três curvas. Também pode-se observar um ombro localizado ao redor de $2\theta = 21,1^\circ$ apenas para a amostra de NC, que representa uma reflexão do plano (102/012). Além disso, há a presença dos picos característicos da celulose I β em $2\theta = 14,8^\circ$ e $16,6^\circ$ referentes aos planos (1 $\bar{1}$ 0) e (110) e um pico a $2\theta = 34^\circ$ referente ao plano (040).

Os índices de cristalinidade (I_c) das amostras podem ser calculados utilizando as curvas de DRX, pelo método de subtração do halo amorfo. O índice de cristalinidade é dado pela razão entre as áreas das regiões cristalinas e a área total da curva de DRX. As áreas dos espectros foram calculadas utilizando o programa Origin 8, e para a região cristalina foi criada uma linha base, anteriormente ao cálculo das áreas. Os dados se encontram no Apêndice I. Os dados da área total da curva de DRX, da área da região cristalina e do índice de cristalinidade para as amostras estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Índices de cristalinidade (I_c) das amostras de NC e papel filtro calculados através das curvas de DRX.

Amostra	Área total da curva de DRX	Área da região cristalina	Índice de Cristalinidade (I_c)
Papel filtro	$9,68 \cdot 10^{10}$	$6,48 \cdot 10^{10}$	67 %
NC P	$11,35 \cdot 10^{10}$	$8,857 \cdot 10^{10}$	78 %
NC S	$10,75 \cdot 10^{10}$	$8,06 \cdot 10^{10}$	75 %

De acordo com os resultados obtidos na Tabela 11 pode-se observar um aumento do índice de cristalinidade da nanocelulose em relação ao papel filtro utilizado para sua extração. Esse resultado mostra que o processo de hidrólise ácida foi eficiente, uma vez que o ácido é responsável pela quebra das fibras de celulose nas suas partes amorfas. Importante ressaltar que a análise de DRX foi realizada para nanocelulose na forma de pó, e o papel filtro em uma superfície plana, desse modo, esses dados não são comparáveis, mas indicam um aumento de cristalinidade.

Pode-se observar também um aumento do índice de cristalinidade das NCs obtidas através do ácido ortofosfórico em relação às obtidas com ácido sulfúrico. Isto deve-se ao fato do ataque com ácido sulfúrico também ser capaz de destruir parte da região cristalina, devido ser um ácido muito forte. Já o ataque com ácido ortofosfórico tem um caráter mais brando, que mantém a parte cristalina e, portanto, gera um material com maior cristalinidade.

Além do parâmetro de comprimento, espessura e razão de aspecto das nanopartículas de celulose, a classificação das NCs também depende da cristalinidade do material obtido. Para Moon et. al. os nanocristais de celulose devem apresentar cristalinidade entre 54 e 88%. Logo, o índice de cristalinidade da nanocelulose obtida também permite classificá-la como nanocristais de celulose [56].

5.3.5. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR foi realizada para se determinar os diferentes grupos funcionais presentes nas amostras de papel filtro e nas nanopartículas de celulose. As curvas obtidas são apresentadas na Figura 35.

Figura 35 - Curvas obtidas para as amostras com a) número de onda entre 750 e 4000 cm^{-1} e b) entre 850 e 1500 cm^{-1} .

Observando a Figura 35 nota-se que as amostras de papel filtro e as duas nanopartícula de celulose possuem as mesmas bandas de absorção na região

do infravermelho, ou seja, suas composições apresentam as mesmas funções orgânicas. Resumidamente, as bandas presentes na Figura 35, suas possíveis atribuições e as referências utilizadas estão apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12 - Descrição das bandas de absorção obtidas nos ensaios das amostras de papel filtro e nanocelulose.

Bandas (cm⁻¹)	Atribuições	Referências
3.335	Estiramento OH (Celulose)	[108]
2.900	Estiramento C-H	[108]
1.650	Estiramento OH (água absorvida)	[60]
1.430	Deformação angular C-OH(álcool) e Def. Simétrica -CH ₂	[108]
1.370	Deformação Simétrica -CH ₃ e Deformação C-H	[108]
1.320	Estiramento OH (Celulose)	[108]
1.280	Deformação Angular Simétrica fora do plano-CH ₂	[108]
1.230	Deformação CH	[108]
1.200	Deformação COH no Plano e Estiramento C-O	[108]
1.160	Deformação Angular COH no Plano	[111]
1.100	Deformação Angular COC	[60]
1.060	Estiramento Si-O-Celulose, Si-O-Si e Si-O	[60]
1.035	Estiramento C-O(Celulose), Si-O-Si e Si-O-Celulose	[108]
985	Estiramento Si-O-Si e C-O(Celulose)	[108]
900	Estiramento COC, CCO e CCH	[108]

Dentre as bandas destacadas na Tabela 12, as bandas em 3.335, 2.900, 1.430, 1.370, 1.280, 1.230, 1.200, 1.060, 1.035, 985 e 900 cm⁻¹ são características da estrutura cristalina da celulose I, assim como encontrado na literatura [109, 110].

5.3.6. Análise termogravimétrica

A estabilidade térmica das nanopartículas de celulose é um parâmetro importante a ser estudado, por serem submetidas a altas temperaturas quando

adicionadas no processamento de compósitos poliméricos. Para a borracha natural, por exemplo, a etapa de vulcanização é realizada a 160 °C, sob alta pressão. A Figura 36 ilustra as curvas de TG da amostra de papel quantitativo e das nanocelulose preparadas com ácido ortofosfórico e sulfúrico.

Figura 36 - Curvas TG das amostras de papel quantitativo e das nanopartículas de celulose.

Observando-se a Figura 36, nota-se que as nanopartículas de celulose apresentam maior massa residual em relação ao papel filtro quantitativo. Essa diferença está relacionada com a etapa de hidrólise ácida. O ácido pode se manter em partes na estrutura da nanocelulose, na forma de grupos funcionais, gerando assim uma massa residual superior para as NCs, comparando-se com a fonte de extração.

As temperaturas de início de degradação foram determinadas através da derivada da curva TG (DTG), apresentada na Figura 37.

Figura 37 - Curvas DTG das amostras de papel quantitativo e da nanocelulose.

A temperatura de início de degradação foi calculada pela tangente da DTG, e a temperatura de início de degradação para o papel quantitativo, NC P e NC S são, respectivamente, 298, 284 e 197 °C. A nanocelulose apresenta estabilidade térmica inferior em relação à matéria-prima, e ambas temperaturas são superiores à temperatura que foi utilizada na vulcanização da borracha natural, como será apresentado no decorrer deste trabalho. Tais resultados indicam que é possível a utilização das NCs em alguns compósitos poliméricos, pois estes não sofrerão degradação térmica durante o processamento dos materiais.

Observa-se que a temperatura de início de degradação da NC S é muito inferior a NC P, e isso já foi observado na literatura, como no caso do trabalho do Espinosa et al., no qual demonstra que as nanopartículas de celulose apresentam alta estabilidade térmica. [95]

5.4. Análise da borracha natural pura e dos compósitos de borracha natural reforçada com nanocristais de celulose

As propriedades de um nanocompósito dependem das propriedades dos componentes, além de como o reforço está distribuído e disperso em sua matriz polimérica. As partículas nanométricas apresentam uma alta tendência a se aglomerarem, inclusive as nanopartículas de celulose. Para melhorar a interação entre a matriz e o reforço, e evitar aglomerados de partículas, a mistura dos materiais foi realizada em meio aquoso através de um misturador mecânico,

obtendo-se uma solução de sólidos de borracha natural e nanocelulose, e em seguida foi realizado o processo de vulcanização. Assim, os compósitos obtidos podem ser observados na Figura 38.

Figura 38 - Imagem nas amostras obtidas: a) BN; b) BN2,5NC; c) BN5NC; e d) BN10NC.

O tempo de vulcanização depende de vários fatores e foi calculado utilizando-se um reômetro. Esse equipamento consiste em um rotor de baixa oscilação, cercado pelo material a ser testado, e encapsulado em uma cavidade com temperatura e pressão controlada. Esse equipamento gera um gráfico do torque (lb.in) necessário para a baixa oscilação em relação ao tempo (min). A Figura 39 ilustra as curvas reométricas de vulcanização a 160°C para a amostra de borracha natural e os compósitos com 2,5; 5; e 10 phr de nanocelulose preparadas por hidrólise com ácido ortofosfórico e sulfúrico.

Figura 39 - Curvas reométricas de vulcanização a 160 °C das amostras de borracha natural e compósito com 2,5; 5; 10 phr de nanocelulose a) preparadas com ácido ortofosfórico e b) com ácido sulfúrico.

As curvas reométricas típicas, como as curvas da Figura 39, apresentam três fases: a fase I está relacionada com o comportamento viscoso na etapa de processamento; na fase II ocorre efetivamente a vulcanização da borracha, no qual as ligações cruzadas formadas são as responsáveis por aumentar o torque do equipamento; já a fase III indica as propriedades físicas do produto final.

A norma estabelece alguns pontos para traduzir as propriedades da borracha, como: torque mínimo da curva (ML); tempo de pré-vulcanização, também denominado como tempo de Scorch (TS), que é o tempo necessário para aumentar o torque mínimo de 2 lbf.in para reômetro com arco de ± 10 ; tempo de 50% de vulcanização (T50); tempo de 90% de vulcanização (T90); Torque máximo (MH) e taxa de vulcanização, o qual é calculado pela diferença do torque máximo pelo mínimo (MH – ML). Os valores desses pontos para cada amostra podem ser observados na Tabela 13.

Tabela 13 - Ponto de ML, TS, T50, T90, MH, e MH - ML para as amostras de borracha natural e dos compósitos.

	M_L (lb.in)*	T_s (min)	T₅₀ (min)	T₉₀ (min)	M_H (lb.in)**	M_H – M_L (lb.in)
BN	2,1	4,2	5,00	5,5	20,1	18,0
BN 2,5 NC P	2,9	3,9	4,9	5,4	21,0	18,1
BN 5 NC P	3,4	3,9	4,9	5,5	21,2	18,3
BN 10 NC P	4,0	3,3	4,2	4,6	23,0	19,0
BN 2,5 NC S	2,2	4,8	5,8	6,4	21,1	18,9
BN 5 NC S	3,5	4,3	5,7	6,8	21,3	17,8
BN 10 NC S	4,1	5,1	5,8	6,8	22,2	18,1

*M_L- torque mínimo; **M_H – torque máximo

O ML indica o torque mínimo observado na fase I da curva, o qual mostra informações de processamento. Quanto menor o ML, mais fácil é o processamento do material. Em geral, a borracha natural pura apresenta menor ML, e conforme é adicionada mais nanocelulose em sua composição, o ML aumenta, indicando que as partículas tornaram a borracha mais rígida já na etapa de processamento do material, como visto na Tabela 13.

Os TS, T50 e T90 resumem o tempo de vulcanização da reação. Convencionalmente, utiliza-se o T90 para se determinar o tempo que o material precisa estar sob temperatura e pressão controlada na etapa de prensagem. Ao utilizar nanocelulose preparada com ácido ortofosfórico, nota-se que ao adicionar NC P na borracha natural pura o tempo de vulcanização diminui, principalmente quando se adiciona 10 phr de NC S. Já quando se utiliza nanocelulose preparada com ácido sulfúrico, o tempo de vulcanização aumenta,

tornando a reação mais lenta. Essa diferença pode estar relacionada com a maior acidez da nanocelulose preparadas com ácido sulfúrico.

O torque máximo da fase III é proporcional à rigidez do produto final. A borracha natural pura apresentou menor torque em relação aos compósitos, e o aumento do torque está diretamente proporcional à concentração de NCs, para faixa entre 2,5 e 10 phr. Para o compósito com 10 phr de NCs preparada com ácido fosfórico, o torque máximo aumentou cerca de 30%, em relação à borracha natural pura.

A taxa de vulcanização é uma estimativa da densidade de ligações cruzadas. A borracha natural apresenta taxa de vulcanização semelhante a dos compósitos, ou seja, a adição de nanocelulose não alterou a vulcanização do material.

5.4.1. Microscopia eletrônica de varredura

As Figura 40 a 43 mostram as micrografias obtidas por MEV com aumento de 1.000 e 10.000 vezes para as amostras de borracha natural e dos compósitos. Para a análise da morfologia, as amostras foram cortadas em ultramicrotomo criogênico, na temperatura de -120°C, e recobertas com ouro.

O MEV permite uma avaliação sobre a homogeneidade do composto, a presença de espaços vazios, o nível de dispersão na escala micrométrica, presença de agregados e possível orientação das cargas [6, 22, 104, 105, 115–117].

Figura 40 - Micrografias obtidas por MEV com aumento de 1.000 vezes para as amostras: a) borracha natural; b) borracha natural com 2,5 phr de NCs P; c) borracha natural com 5 phr de NCs P; e d) borracha natural com 10 phr de NCs P.

Figura 41 - Micrografias obtidas por MEV com aumento de 10.000 vezes para as amostras: a) borracha natural; b) borracha natural com 2,5 phr de NCs P; c) borracha natural com 5 phr de NCs P; e d) borracha natural com 10 phr de NCs P.

Observando as imagens de MEV das amostras de borracha natural e compósitos a base de nanocelulose preparada com ácido ortofosfórico, nota-se que todas as amostras apresentam uma matriz contínua e elementos dispersos. Com as micrografias da amostra de borracha natural, pode-se observar uma fase dispersa em escala micrométrica, embebida na matriz. Esses elementos da fase dispersa podem ser aditivos de vulcanização, como: óxido de zinco, enxofre e outros aditivos. Já com as micrografias do compósito com 2.5 phr de NCs P, observa-se dois tipos de elementos dispersos: um tipo embebido na matriz, semelhante ao observado para a borracha natural; e outro na superfície do corte, com formato de agulhas. Nas imagens das amostras de compósito com maior

concentração de NCs P, pode-se também observar os dois elementos dispersos, mas os elementos dispersos com formato de agulhas estão espalhados em toda a amostra.

As imagens de MEV não permitiram que fossem diferenciados os aditivos de vulcanização das nanopartículas de celulose. Ao comparar os elementos dispersos no formato de agulha observados nos compósitos da Figura 41, com as imagens das nanocelulose obtidas por MET (Figura 29) e os gráficos de AFM (Figura 30), nota-se que essas estruturas não podem ser nanocristais de celulose. Uma vez que as agulhas observadas no MEV apresentam diâmetro de aproximadamente 250 nm, que é 50 vezes maior do que as nanopartículas de celulose analisadas por AFM.

Observando o compósito com 2,5 phr de NC da Figura 40 b), nota-se que os elementos no formato de agulhas estão aglomerados e os aglomerados estão espalhados por toda amostra. Já nos compósitos com maior concentração de NC, na Figura 40 c e d), os elementos na forma de agulha continuam aglomerados, porém menores, e continuam espalhados por toda amostra.

Figura 42 - Micrografias obtidas por MEV com aumento de 1.000 vezes para as amostras: a) borracha natural; b) borracha natural com 2,5 phr de NCs S; c) borracha natural com 5 phr de NCs S; e d) borracha natural com 10 phr de NCs S.

Figura 43 - Micrografias obtidas por MEV com aumento de 10.000 vezes para as amostras: a) borracha natural; b) borracha natural com 2,5 phr de NCs S; c) borracha natural com 5 phr de NCs S; e d) borracha natural com 10 phr de NCs S.

Observando as Figura 42 e 43, nota-se que os compósitos a base de nanocelulose preparados com ácido sulfúrico também apresentam uma matriz contínua e elementos dispersos. A amostra de borracha natural é a mesma apresentada no caso anterior e, portanto, é composta por uma fase contínua e uma fase dispersa embebida na matriz. Os compósitos também apresentam dois tipos de fase dispersa: uma embebida na amostra e outra na superfície do corte. Os elementos dispersos na superfície de corte apresentam diferentes formatos, alguns elementos na forma de agulhas e outros na forma de placas.

Na literatura, observa-se também a dificuldade em se distinguir os elementos dispersos nos compósitos de borracha natural vulcanizada reforçada com nanopartículas de celulose. No trabalho de Visakh et. al., os autores alegaram que não foi possível a obtenção de conclusões sobre o tipo de material disperso [6, 115].

Para verificar a composição da fase dispersa, as amostras de MEV foram recobertas com carbono e foi realizada a espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Nessa etapa, foi selecionada uma fase dispersa da borracha natural e realizada o EDS para verificar o espectro dos aditivos, em seguida foi selecionada fases dispersas dos compósitos e obtidos os espectros. Esse processo foi repetido para 5 pontos de cada amostra, e utilizou-se o espectro típico de cada um. As imagens e os espectros estão ilustrados na Figura 44.

Figura 44 - Imagens de MEV e espectro de energia dispersiva de algumas fases dispersas das amostras: a) borracha natural; b) borracha natural com 2,5 phr de NCs P; c) borracha natural com 5 phr de NCs P; d) borracha natural com 10 phr de NCs P; e) borracha natural com 2,5 phr de NCs S; f) borracha natural com 5 phr de NCs S; g) borracha natural com 10 phr de NCs S.

A Figura 44 a) apresenta o espectro obtido para fase dispersa da borracha natural, e ilustra um aditivo de vulcanização. Nota-se pelo EDS que a fase dispersa apresenta em sua composição elementos de oxigênio, zinco e enxofre. Também pode-se observar um pico de carbono, característico do revestimento de carbono utilizado.

As Figura 44 b), c) e d) ilustram a fase dispersa dos compósitos com nanocelulose preparada com ácido ortofosfórico. Os espectros de EDS dessas amostras apresentam os mesmos picos correspondentes aos elementos oxigênio, zinco e enxofre, além do carbono. Logo, as estruturas observadas representam os aditivos de vulcanização.

Já as Figura 44 e), f) e g) apresentam a fase dispersa dos compósitos com nanocelulose preparada com ácido sulfúrico. Os espectros de EDS dessas amostras apresentam os mesmos picos correspondentes aos elementos de vulcanização e carbono. Entretanto, os picos de oxigênio, zinco e enxofre são mais pronunciados, quando comparados com o compósito preparado com NC P. Como EDS é uma técnica qualitativa e quantitativa, pode-se supor que essas amostras apresentam maior teor de elementos de vulcanização.

Os elementos de vulcanização podem interagir com alguns grupos presentes nas nanopartículas de celulose, como as hidroxilas. Desse modo, observa-se no EDS os elementos de zinco e enxofre. Esses dados corroboram

com o que foi observado na reometria das amostras com NC P, que apresentaram tempo de vulcanização inferior ao da borracha natural pura, o que pode estar relacionado com a interação entre as nanopartículas e os elementos de vulcanização, que podem ter ficado mais disponíveis para reação de vulcanização.

5.4.2. Análise termogravimétrica

As Figura 45 e 46 apresentam as curvas obtidas por análises termogravimétricas das amostras de borracha natural pura e dos nanomcompósitos preparados com ambos os métodos.

Figura 45- (a) Curvas de TG para as amostras de BN puro e dos compósitos com NC P e (b) detalhe da curva TG de 250 a 400°C.

Figura 46- (a) Curvas de TG para as amostras de BN puro e dos compósitos com NC S e (b) detalhe da curva TG de 250 a 400°C.

Observando as Figura 45 e 46, nota-se que a degradação de os compósitos é semelhante a da borracha natural pura. De acordo com a literatura, a adição de NCs na matriz BN diminui, proporcionalmente, a temperatura de início de degradação. Entretanto, os resultados obtidos indicam que a degradação não é alterada com a adição de nanocelulose. [6, 115]

O trabalho de Visakh et al. explica que as nanopartículas de celulose melhoram a estabilidade térmica do compósito pela diminuição da mobilidade da fase matriz na vizinhança das nanoceluloses que, por sua vez, levam a uma difusão mais lenta dos produtos do sistema.[6] Nesse trabalho, como a estabilidade térmica é semelhante para a borracha natural e para os compósitos, então as nanopartículas não interagiram com a matriz de forma tão eficaz.

5.4.3. Análise dinâmico mecânica

Foram realizadas análises mecânicas dinâmicas de borracha natural pura e compósitos com diferentes concentrações de nanopartículas preparadas por ambos os métodos; A Figura 47 mostra o módulo de armazenamento e a Figura 48 a tangente delta, ambos em função da temperatura. Os dados estão resumidos na Tabela 14.

Figura 47 – Módulo de armazenamento para borracha natural e compósitos preparados com NC S e NC P.

Figura 48 – Tangente delta para borracha natural e compósitos preparados com NC S e NC P.

Tabela 14 – Dados da análise dinâmica mecânica.

Amostra	Módulo de armazenamento		Tg delta (°C)
	- 70°C (GPa)	+ 25°C (MPa)	
BN	7,9	1,15	-50,2
BN 2,5 NC P	8,5	1,21	-50,7
BN 5 NC P	9,1	1,34	-50,7
BN 10 NC P	11,4	1,88	-51,6
BN 2,5 NC S	10,3	1,35	-49,9
BN 5 NC S	8,0	2,26	-50,4
BN 10 NC S	8,1	2,27	-50,2

A baixas temperaturas, o módulo de armazenamento da borracha natural e dos compósitos com NC permanecem num platô vítreo até uma temperatura de cerca de -50 °C. Todos os compósitos apresentam maior E' do que da borracha natural pura; e este aumento é diretamente proporcional à concentração para NC, para ambos os métodos de preparo. O módulo de armazenamento, a -70 °C, aumentou cerca de 47% para compósito com 10 phr de NC P se comparado com a borracha natural pura. Logo, as nanopartículas de

celulose aumentam a rigidez dos compósitos abaixo da temperatura de transição vítrea, onde a mobilidade segmentar das cadeias de polímero é restrita.

As amostras apresentaram uma queda no módulo a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, devido à zona de transição vítrea. Esta diferença de módulo de armazenamento corresponde a um fenômeno de dissipação de energia apresentado durante o processo de relaxamento, que envolve movimentos cooperativos de cadeias de polímeros [referencia]. A temperatura de transição vítrea para a borracha natural e os compósitos com ambas as NCs são semelhantes, como apresenta a Tabela 14.

O módulo de armazenamento do platô acima da temperatura de transição vítrea é conhecido como o platô borrachoso, que é dependente do grau de reticulação do material. Como mostrado no gráfico, o módulo de armazenamento aumenta com a adição de NC P e NC S. Por exemplo, adicionando 10 phr de NC P, o E' aumenta em cerca de 63%, enquanto adiciona-se 10 phr de NCS o módulo de armazenamento aumento em 97%, em relação a borracha natural. O mesmo é observado em alguns trabalhos da literatura, no qual o nanocristal de celulose atuar como reticulação física para a cadeia, fazendo com que ele aumente o módulo de armazenamento.[6, 115]

5.4.4. Ensaio de tração

O ensaio de tração foi realizado para amostras de borracha natural pura e para os compósitos com nanocelulose, preparadas com ácido ortofosfórico e sulfúrico. As curvas tensão-deformação típicas para cada amostra foram apresentadas nas Figura 49 e 50 [99].

Figura 49 - Curva tensão versus deformação das amostras de borracha natural e dos compósitos de nanocelulose preparada com ácido ortofosfórico.

Figura 50: Curva tensão versus deformação das amostras de borracha natural e dos compósitos de nanocelulose preparada com ácido sulfúrico.

Observando-se as curvas tensão versus deformação, das Figura 49 e 50, é possível se avaliar três pontos importantes: a resistência à tração na ruptura, que é a máxima tensão suportada pelo material antes de sua ruptura; o alongamento na ruptura, que é a máxima deformação do material antes deste se

romper; e o módulo a 300%, que é a tensão de cada material quando a deformação for de 300%. Os valores destas propriedades podem ser observados na Tabela 15.

Tabela 15 - Valores de resistência à tração na ruptura, alongamento na ruptura e módulo a 300%.

	Resistência à tração na ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo a 300%
BN	12,4 ± 0,7	587 ± 37	2,1 ± 0,2
BN 2,5 NC P	15,4 ± 1,9	651 ± 31	2,1 ± 0,1
BN 5 NC P	21,5 ± 0,8	678 ± 20	2,6 ± 0,1
BN 10 NC P	23,6 ± 1,1	682 ± 17	3,2 ± 0,4
BN 2,5 NC S	13,7 ± 1,5	612 ± 25	2,2 ± 0,2
BN 5 NC S	18,2 ± 1,4	614 ± 26	3,2 ± 0,1
BN 10 NC S	20,7 ± 0,7	617 ± 11	4,5 ± 0,2

Para o cálculo de resistência à tração na ruptura, alongamento na ruptura e o módulo a 300% foi estabelecido um nível de significância de 95,44%. Desse modo, foi calculado a média com intervalo igual ao dobro do desvio padrão.

Na literatura, a borracha natural apresenta valores entre 500 e 700% de alongamento e valores de 10 a 30 MPa de resistência à tração na ruptura, como pode ser observado na Tabela 1 [54].

Na Tabela 15 observa-se que houve aumento em todas as propriedades mecânicas analisadas para borracha natural ao se adicionar as nanoceluloses em sua composição. Ao adicionar-se 10 phr de nanocelulose preparada com ácido ortofosfórico na borracha natural os valores de resistência à tração na ruptura, de alongamento na ruptura e o módulo a 300% aumentaram, respectivamente, em 90%, 16% e 52%. Já quando foram adicionados 10 phr de NCs S, essas propriedades aumentaram, respectivamente, em 68%, 5% e 109%.

Esse fenômeno é diferente do observado na literatura. Visakh et. al. observaram que a borracha natural vulcanizada apresenta resistência à tração na ruptura igual a (9,2 ± 1,3) MPa, alongamento na ruptura de (554 ± 9)% e

módulo de $(1,7 \pm 0,2)$ MPa. Ao adicionar-se 10 phr de nanocristais de celulose (NC) essas propriedades mudaram, respectivamente, para $(17,3 \pm 1,4)$ MPa, $(455 \pm 11)\%$ e $(3,8 \pm 0,2)$ MPa. [6, 115] Já nos trabalhos de Abraham et. al., os autores observaram que a borracha natural apresentou resistência à tração na ruptura igual a $(1,6 \pm 0,3)$ MPa, alongamento na ruptura de $(912 \pm 19) \%$ e o módulo de $(1,3 \pm 0,2)$ MPa, e ao se adicionar 10 phr de NC suas propriedades foram alteradas para $(9,6 \pm 0,3)$ MPa, $(144 \pm 5) \%$ e $(12,2 \pm 0,36)$ MPa. [104, 105] Logo, nesses estudos os valores de resistência à tração na ruptura e de módulo aumentaram em função da adição de NNC, e o alongamento na ruptura diminuiu.

5.4.5. Dureza Shore A

O ensaio de dureza Shore A foi realizado em dez pontos diferentes para o cálculo de sua média e desvio padrão. Conforme a norma ASTM D2240, pode-se converter o valor da dureza Shore A para força, conforme a equação 5: [100]

$$F (N) = 0,55 + 0,075 * HA \quad \text{Eq. 5}$$

Onde, HA é a dureza Shore A. Os valores de dureza Shore A e força estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Dados de dureza Shore A e força das amostras de borracha natural e compósitos.

	Shore A	Força (N)
BN	33 ± 1	$3,0 \pm 0,6$
BN 2,5 NC P	36 ± 1	$3,2 \pm 0,6$
BN 5 NC P	38 ± 1	$3,4 \pm 0,6$
BN 10 NC P	40 ± 1	$3,5 \pm 0,6$
BN 5 NC S	42 ± 1	$3,7 \pm 0,6$
BN 10 NC S	45 ± 1	$3,9 \pm 0,6$

A dureza shore A da borracha natural pura obtida é 33 ± 1 , o qual está dentro do estabelecido como padrão para a borracha natural, como pode ser observado na Tabela deste documento, no qual varia entre 30 e 45. Na Tabela

16, observa-se que a adição de nanocelulose em sua composição, faz com que aumente a dureza da borracha natural. Ao adicionar 10 phr de nanocelulose obtida por ácido fosfórico em sua composição, a dureza Shore A aumentou cerca de 22%. Já ao adicionar 10 phr de NCs S, a dureza aumento em 36%. De modo, que as nanopartículas de celulose diminuem a mobilidade das cadeias poliméricas, fazendo com que a dureza do material aumente.

6. Conclusões

As nanoceluloses obtidas por hidrólise com ácido ortofosfórico e sulfúrico são classificadas como nanocristais de celulose. Devido a NC P apresentar comprimento médio, razão de aspecto e cristalinidade igual a 270 ± 89 nm, 50 ± 24 e 78%; já para NC S obteve-se 209 ± 51 nm, 29 ± 10 e 75%. As análises de FTIR confirmam que o material obtido é nanocelulose, por apresentar picos característicos, descritos na literatura [108, 109].

A caracterização do látex centrifugado comercial, análise de concentração de sólidos totais e medida do pH, está de acordo com os dados apresentados pelo fornecedor. Além disso, a análise de distribuição de tamanho de partículas indicou que o material apresenta uma população, com tamanho médio de 1,0 μ m. A borracha coagulada com ácido acético apresentou, após mastigação em cilindro aberto, viscosidade Mooney e extrato acetônico igual a, respectivamente, 52,8 e 2,57, com extrato acetônico dentro do estabelecido na literatura. [111].

Os compósitos de borracha natural com nanocristais de celulose foram reticulados com enxofre e aditivos tradicionais: óxido de zinco, ácido esteárico, MBTS e TMTD. A análise da morfologia por microscopia eletrônica de varredura não permitiu que se distinguísse os aditivos de vulcanização das nanopartículas de celulose.. No ensaio de tração, observa-se que houve aumento em todas as propriedades mecânicas da borracha natural, com a adição das nanopartículas de celulose em sua composição. Ao adicionar-se 10 phr de nanocelulose preparada com ácido fosfórico na borracha natural os valores de resistência à tração na ruptura, alongamento na ruptura e o módulo a 300% aumentaram, respectivamente, em 90%, 16% e 52%. Já quando foram adicionados 10 phr de NCs S, essas propriedades aumentaram, respectivamente, em 68%, 5% e

109%. O mesmo foi observado para a dureza Shore A. Ao adicionar-se 10 phr de nanocelulose obtida por ácido fosfórico à borracha natural, a dureza Shore A aumentou cerca de 22%; já com a adição de 10 phr de NCs S, a dureza aumento em 36%.

7. Bibliografia

1. BRITO, G. F. et al. Biopolímeros , Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 6, p. 127–139, 2011.
2. SIQUEIRA, S.; BRAS, J. Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications. Polymer, v. 2, n. February 2016, p. 728–765, 2010.
3. FARUK, O. et al. Progress in Polymer Science Biocomposites reinforced with natural fibers : 2000 – 2010. Progress in Polymer Science, v. 37, n. 11, p. 1552–1596, 2012.
4. DEEPA, B. et al. Bioresource Technology Structure , morphology and thermal characteristics of banana nano fibers obtained by steam explosion. Bioresource Technology, v. 102, n. 2, p. 1988–1997, 2011.
5. ROSA, M. FILHO, S. Valorização de resíduos da agroindústria. II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais, v. I, p. 98–105, 2011.
6. VISAKH, P. M. et al. Crosslinked natural rubber nanocomposites reinforced with cellulose whiskers isolated from bamboo waste : Processing and mechanical / thermal properties. COMPOSITES PART A, v. 43, n. 4, p. 735–741, 2012.
7. FAHMA, F.; IWAMOTO, S. Effect of pre-acid-hydrolysis treatment on morphology and properties of cellulose nanowhiskers from coconut husk. p. 443–450, 2011.
8. MORÁN, J. I. et al. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. Cellulose, n. February 2016, 2008.
9. SAMIR, A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. p. 612–626, 2005.
10. BRAS, J. et al. Mechanical , barrier , and biodegradability properties of bagasse cellulose whiskers reinforced natural rubber nanocomposites. Industrial Crops & Products, v. 32, n. 3, p. 627–633, 2010.

11. BENDAHO, A.; KADDAMI, H.; DUFRESNE, A. Investigation on the effect of cellulosic nanoparticles ' morphology on the properties of natural rubber based nanocomposites. *European Polymer Journal*, v. 46, n. 4, p. 609–620, 2010.
12. PASQUINI, D. et al. Extraction of cellulose whiskers from cassava bagasse and their applications as reinforcing agent in natural rubber. *Industrial Crops & Products*, v. 32, n. 3, p. 486–490, 2010.
13. JONOOBI, M. et al. Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion. *Composites Science and Technology*, v. 70, n. 12, p. 1742–1747, 2010.
14. JOURNAL, B.; LEITE, J. L.; PIRES, A. T. N. CHARACTERISATION OF A PHENOLIC RESIN AND SUGAR CANE PULP COMPOSITE. v. 21, n. 02, p. 253–260, 2004.
15. KHANLARI, S.; KOKABI, M. Thermal Stability , Aging Properties , and Flame Resistance of NR-Based Nanocomposite. 2010.
16. SIQUEIRA, G.; ABDILLAH, H. High reinforcing capability cellulose nanocrystals extracted from *Syngonanthus nitens* (Capim Dourado). p. 289–298, 2010.
17. BEHAVIOR, N. M. Crab Shell Chitin Whisker Reinforced Natural Rubber. p. 666–674, 2003.
18. MOLINA-BOISSEAU, S.; DUFRESNE, A.; DUFRESNE, A. Processing and Structural Properties of Waxy Maize Starch Nanocrystals Reinforced Natural Rubber. n. February 2016, 2005.
19. DUFRESNE, A. Physico-Chemical Characterization of Palm from *Phoenix Dactylifera-L* , Preparation of Cellulose Whiskers and Natural Rubber-Based Nanocomposites. n. January 2016, 2009.
20. TAPIN-LINGUA, G. S. S.; DUFRESNE, A. Mechanical properties of natural rubber nanocomposites reinforced with cellulosic nanoparticles obtained from combined mechanical shearing , and enzymatic and acid hydrolysis of sisal fibers. *Advances in Polymer Technology*, v. 33, p. 57–65, 2011.

21. ÉLYO C. GRISON, EMILTON BECKER, A. S. Borracha e seus aditivos: Componentes, influências e segredos. 1. ed. Porto Alegre: Letra e Vida, 2010.
22. THAKORE, S. Nanosized Cellulose Derivatives as Green Reinforcing Agents at Higher Loadings in Natural Rubber. v. 40632, p. 1–7, 2014.
23. RODGERS, B. Rubber Compounding: chemistry and Applications. 1. ed. New York: Marcel Dekker, 2004.
24. CIESIELSKI, A. Introduction to Rubber Technology. Shawbury: Rapra Technology Limited, 1999.
25. WOLF, R. Rubber: story of glory and greed. 1. ed. New York: Covici Friede publishers, 1936.
26. JUVE, A. E. On Testing Rubber. Rubber Chemistry and Technology, v. 37, n. 2, p. 24–34, 2 maio 1964.
27. MARTIN, N. B.; ARRUDA, S. T. A Produção Brasileira de Borracha Natural: Situação Atual e Perspectivas. Informações Econômicas, v. 23, n. 9, p. 9–55, 1993.
28. BLOW, C. M. Rubber Tecnology and Manufacture. 2. ed. Londin: Butterworth Scientific, 1996.
29. LOADMAN, M. J. R. The Exploitation of Natural Rubber. p. 11–22, 1995.
30. PIEROZAN, N. J. Fabricação de Artefatos de Látex. Rio Grande do Sul: [s.n.].
31. RIPPEL, M. M. Caracterização Microestrutural de Filmes e Partículas de Látex de Borracha Natural. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2005.
32. JOSEPH, S.; JACOB, M.; THOMAS, S. Natural Fiber-rubber Composites and Their Applications. In: Natural fibers, biopolymers and biocomposites. 1. ed. London: CRC Press, 2005. p. 855.
33. TANAKA, Y. Structural Characterization of Natural Polyisoprenes: Solve the Mystery of Natural Rubber Based on Structural Study. Rubber Chemistry and Technology, v. 74, n. 3, p. 355–375, 26 jul. 2001.
34. PERRELLA, F. W.; GASPARI, A. A. Natural rubber latex protein reduction with an emphasis on enzyme treatment. Methods, v. 27, n. 1, p. 77–86, 2002.

35. ANTONIA, A. C. D. et al. Caracterização Mecânica e Térmica da Borracha Natural Formulada e Vulcanizada dos Clones : GT 1 , IAN 873 , PB 235 e RRIM 600. v. 19, p. 63–71, 2009.
36. RAO, P. S.; SARASWATHYAMMA, C. .; SETHURAJ, M. . Studies on the relationship between yield and meteorological parameters of para rubber tree (*Hevea brasiliensis*)¹The paper is based on the work and experience of the authors and in no way reflects the views of the Rubber Board or Department of Science and. Agricultural and Forest Meteorology, v. 90, n. 3, p. 235–245, 1998.
37. NAUTON, W. J. S. Applied Science of Rubber. London: Edward Arnol Publishers LTD, 1961.
38. HWEE, E. A.; TANAKA, Y. Structure of natural rubber. Trends in Polymer Science, v. 3, p. 493–513, 1993.
39. MOOIBROEK, H.; CORNISH, K. Alternative sources of natural rubber. Applied microbiology and biotechnology, v. 53, n. 4, p. 355–365, 2000.
40. WISNIEWSKI, A. Látex e borracha. 1. ed. Belém: Faculdade de Ciências Agrárias do Pará, 1983.
41. BATEMAN, L.; SEKHAR, B. C. Significance of PRI in Raw and Vulcanised Natural Rubber. Journal of the Rubber Research Institute of Malaya, v. 19, n. 3, p. 133–140, 1966.
42. FERREIRA, M. et al. Evaluation of Natural Rubber from Clones of *Hevea Brasiliensis*. Rubber Chemistry and Technology, v. 75, n. 1, p. 171–177, 2002.
43. GONCALVES, E. Modelos numéricos aplicados à vulcanização de pneus. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2001.
44. RODRIGUES, E. B. Estudo da Estabilidade das Propriedades Mecânicas e Químicas de Compostos de Borracha Vulcanizados com Enxofre após Envelhecimento Térmico e Oxidativo. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2010.
45. AKIBA, M. Vulcanization and crosslinking in elastomers. Progress in Polymer Science, v. 22, n. 3, p. 475–521, 1997.

46. COSTA, H. M. DA et al. Aspectos históricos da vulcanização. *Polímeros*, v. 13, n. 2, p. 125–129, 2003.
47. BROWN, J.; HAUSER, E. Chemical Structure of Vulcanized Rubber. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 30, n. 11, p. 1291–1295, 1938.
48. SPERLING, L. H. *Introduction to Physical Polymer Science*. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1992.
49. BHOWMICK, A. K.; HALL, M. M.; BENAREY, H. A. *Rubber Products Manufacturing Technology*. New York: Marcel Dekker, 1994.
50. SMITH, W. F. *Princípios de ciência e Engenharia de Materiais*. 3. ed. Lisboa: McGraw Hill, 1998.
51. REIS, E. A. P. *Preparação e caracterização de compósitos obtidos a partir de borracha natural com raspa de couro visando aplicações industriais*. [s.l.] Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2010.
52. AKCELRUD, L. *Fundamentos da ciência dos polímeros*. São Paulo: Manole, 2007.
53. VISCONTE, L. L. Y. et al. *Misturas NR / SBR: Modos de Preparação e Propriedades*. v. 11, p. 76–81, 2001.
54. ASHBY, M. *CES EduPack London Granta Design*, , 2016.
55. MARTINEZ-SANZ, M.; LOPEZ-RUBIO, A.; LAGARON, J. M. Optimization of the nanofabrication by acid hydrolysis of bacterial cellulose nanowhiskers. *Carbohydrate Polymers*, v. 85, n. 1, p. 228–236, 2011.
56. MOON, R. J. et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. [s.l.: s.n.]. v. 40
57. OKSMAN, K. et al. Manufacturing process of cellulose whiskers/poly(lactic acid) nanocomposites. *Composites Science and Technology*, v. 66, n. 15, p. 2776–2784, 2006.
58. GRUNERT, M.; WINTER, W. T. Nanocomposites of cellulose acetate butyrate reinforced with cellulose nanocrystals. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 10, n. 1-2, p. 27–30, 2002.

59. DUFRESNE, A. Nanocellulose. Genople: De Gruyter, 2012.
60. MORIANA, R. et al. Correlation of chemical, structural and thermal properties of natural fibres for their sustainable exploitation. *Carbohydrate Polymers*, v. 112, p. 422–431, 2014.
61. JOHN, M. J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, v. 71, n. 3, p. 343–364, 2008.
62. MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; HINRICHSSEN, G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 276-277, p. 1–24, 2000.
63. HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose Nanocrystals : Chemistry , Self-Assembly , and Applications. v. d, p. 3479–3500, 2010.
64. ZUGENMAIER, P. Crystalline Cellulose and cellulose derivatives: characterization and structures. New York: T. E. Timell, 2006.
65. KALIA, S. et al. Cellulose-based bio- and nanocomposites: A review. *International Journal of Polymer Science*, v. 2011, 2011.
66. DE JESUS SILVA, D.; D&APOS;ALMEIDA, M. L. O. Nanocristsais de celulose. *O Papel (Brazil)*, v. 70, n. 7, p. 34–52, 2009.
67. ISHIKAWA, A.; OKANO, T.; SUGIYAMA, J. Fine structure and tensile properties of ramie fibres in the crystalline form of cellulose I, II, III and IV. *Polymer*, v. 38, n. 2, p. 463–468, 1997.
68. O’SULLIVAN, A. Cellulose: the structure slowly unravels. *Cellulose*, v. 4, n. 3, p. 173–207, 1997.
69. KLEMM, D. et al. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 44, n. 22, p. 3358–3393, 2005.
70. HORIKAWA, Y.; SUGIYAMA, J. Localization of crystalline allomorphs in cellulose microfibril. *Biomacromolecules*, v. 10, n. 8, p. 2235–2239, 2009.

71. YAMAMOTO, H.; HORII, F. Analysis of the Crystal Transformation Induced for Valonia cellulose by Annealing at High Temperatures. *Macromolecules*, v. 26, n. 6, p. 1313–1317, 1993.
72. ISHIKAWA, A.; OKANO, T.; SUGIYAMA, J. Fine structure and tensile properties of ramie fibres in the crystalline form of cellulose I, II, III and IVI. *Polymer*, v. 38, n. 2, p. 463–468, 1997.
73. GOUSSÉ, C. et al. Stable suspensions of partially silylated cellulose whiskers dispersed in organic solvents. *Polymer*, v. 43, n. 9, p. 2645–2651, 2002.
74. MIAO, C.; HAMAD, W. Y. Cellulose reinforced polymer composites and nanocomposites : a critical review. *Cellulose*, v. 20, p. 2221–2262, 2013.
75. RAY, S. S.; BOUSMINA, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. *Progress in Materials Science*, v. 50, n. 8, p. 962–1079, 2005.
76. INDUSTRY, T. A. OF THE P. & P. WI 3021: Standart terms and their definition for nanocellulose nanomaterial, 2014.
77. CHINGA-CARRASCO, G. Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: The morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view. *Nanoscale research letters*, v. 6, n. 1, p. 417, 2011.
78. SAITO, T. et al. Individualization of nano-sized plant cellulose fibrils by direct surface carboxylation using TEMPO catalyst under neutral conditions. *Biomacromolecules*, v. 10, n. 7, p. 1992–1996, 2009.
79. SAITO, T. et al. Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*, v. 8, n. 8, p. 2485–2491, 2007.
80. GARCIA DE RODRIGUEZ, N. L.; THIELEMANS, W.; DUFRESNE, A. Sisal cellulose whiskers reinforced polyvinyl acetate nanocomposites. *Cellulose*, v. 13, n. 3, p. 261–270, 2006.
81. ELAZZOUI-HAFRAOUI, S. et al. The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose. *Biomacromolecules*, v. 9, n. 1, p. 57–65, 2008.

82. KASYAPI, N.; CHAUDHARY, V.; BHOWMICK, A. K. Bionanowhiskers from jute: Preparation and characterization. *Carbohydrate Polymers*, v. 92, n. 2, p. 1116–1123, 2013.
83. BONDESON, D.; MATHEW, A.; OKSMAN, K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. *Cellulose*, v. 13, n. 2, p. 171–180, 2006.
84. DONG, X. U. E. M. I. N. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. *Water*, v. 5, p. 19–32, 1998.
85. BAHETI, V. et al. Influence of noncellulosic contents on nano scale refinement of waste jute fibers for reinforcement in polylactic acid films. *Fibers and Polymers*, v. 15, n. 7, p. 1500–1506, 2014.
86. STELTE, W.; SANADI, A. R. Preparation and characterization of cellulose nanofibers from two commercial hardwood and softwood pulps. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 48, n. 24, p. 11211–11219, 2009.
87. IWAMOTO, S.; NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, v. 89, n. 2, p. 461–466, 2007.
88. JOHNSON, R. K. et al. A new bio-based nanocomposite: Fibrillated TEMPO-oxidized celluloses in hydroxypropylcellulose matrix. *Cellulose*, v. 16, n. 2, p. 227–238, 2009.
89. SOLALA, I. et al. Mechanoradical formation and its effects on birch kraft pulp during the preparation of nanofibrillated cellulose with Masuko refining. *Holzforschung*, v. 66, n. 4, p. 477–483, 2012.
90. SACUI, I. A. et al. Comparison of the properties of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibrils isolated from bacteria, tunicate, and wood processed using acid, enzymatic, mechanical, and oxidative methods. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 6, n. 9, p. 6127–6138, 2014.
91. ZHANG, C. et al. Reinforcing Natural Rubber with Cellulose Nanofibrils Extracted from Bleached Eucalyptus Kraft Pulp. p. 317–324, 2014.

92. NIU, K. et al. Enhanced enzymatic hydrolysis of rice straw pretreated by alkali assisted with photocatalysis technology. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 84, n. 8, p. 1240–1245, 2009.
93. TIBOLLA, H.; PELISSARI, F. M.; MENEGALLI, F. C. Cellulose nanofibers produced from banana peel by chemical and enzymatic treatment. *LWT - Food Science and Technology*, v. 59, n. 2P2, p. 1311–1318, 2014.
94. DE SOUZA LIMA, M. M.; BORSALI, R. Rodlike cellulose microcrystals: Structure, properties, and applications. *Macromolecular Rapid Communications*, v. 25, n. 7, p. 771–787, 2004.
95. ESPINOSA, S. C. et al. Isolation of thermally stable cellulose nanocrystals by phosphoric acid hydrolysis. *Biomacromolecules*, v. 14, p. 1–27, 2013.
96. ARAKI, J. et al. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 142, n. 1, p. 75–82, 1998.
97. ASTM E1131 – 08. Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry 1ASTM International, 2015.
98. E1269-11. Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning. ASTM International, p. 1–6, 2011.
99. SHEETS, S. V. et al. Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers — *Tension Annual Book of ASTM Standards*, 2012.
100. MANUFACTURING, C. B. Standard Test Method for Rubber Property — International Hardness 1Annual Book of ASTM Standards, 2012.
101. KANOTH, B. P. et al. Biocomposites from Natural Rubber: Synergistic Effects of Functionalized Cellulose Nanocrystals as Both Reinforcing and Cross-Linking Agents via Free-Radical Thiol – ene Chemistry. 2015.
102. BALANCE, A.; APPARATUS, E. Standard Test Method for Determination of Percent Devulcanization of Crumb Rubber, 2014.
103. TAKESHITA, E. V. Inchamento de borrachas vulcanizadas sob a ação de solventes orgânicos. [s.l.] Universidade federal de Santa Catarina, 2010.

104. ABRAHAM, E. et al. Green nanocomposites of natural rubber / nanocellulose: Membrane transport , rheological and thermal degradation characterisations. *Industrial Crops & Products*, v. 51, p. 415–424, 2013.
105. ABRAHAM, E.; POTHAN, B. D. L. A. Physicomechanical properties of nanocomposites based on cellulose nanofibre and natural rubber latex. p. 417–427, 2013.
106. PAN, M.; ZHOU, X.; CHEN, M. Cellulose Nanowhiskers Isolation and Properties from Acid Hydrolysis Combined with High Pressure Homogenization. *Bioresource Technology*, v. 8, n. 1, p. 933–943, 2013.
107. BARAZZOUK, S.; DANEAULT, C. Amino Acid and Peptide Immobilization on Oxidized Nanocellulose: Spectroscopic Characterization. p. 187–205, 2012.
108. OH, S. Y. et al. Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Research*, v. 340, n. 15, p. 2376–2391, 2005.
109. HE, W.; BENSON, R. Handbook of biopolymers and biodegradable plastics properties, processing and applications. *Polymeric biomaterials*, p. 87–100, 2013.
110. TANAKA, F.; IWATA, T. Estimation of the elastic modulus of cellulose crystal by molecular mechanics simulation. *Cellulose*, v. 13, n. 5, p. 509–517, 2006.
111. ANTONIA, A. C. Estudo do desempenho mecânico e térmico de compostos de borracha natural (nr) de diferentes clones ana carolina dall’ antonia. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2003.
112. DALL’ANTONIA, A. C. et al. Avaliação de clones de borracha natural crua por ensaios padrão e análise dinâmico-mecânica. *Polímeros*, v. 16, n. 3, p. 239–245, 2006.
113. FAGUNDES, E.; PIEROZAN, N. J.; SOUZA, A. A. Influência de parâmetro de mistura em misturados aberto. [s.l.: s.n.].
114. MONTHA, S. et al. Maillard Reaction in Natural Rubber Latex: Characterization and Physical Properties of Solid Natural Rubber. *Advances in Materials Science and Engineering*, v. 2016, p. 6, 2016.

115. VISAKH, P. M. et al. Effect of cellulose nanofibers isolated from bamboo pulp residue on vulcanized natural rubber. *Bioresource Technology*, v. 7, p. 2156–2168, 2012.
116. PHIRIYAWIRUT, M.; MONGKUT, K. Preparation and Properties of Natural Rubber - Cellulose Microfibril Nanocomposite Films. n. January, 2016.
117. CAO, X. et al. Preparation and properties of carboxylated styrene-butadiene rubber / cellulose nanocrystals composites. *Carbohydrate Polymers*, v. 92, n. 1, p. 69–76, 2013.

8. Apêndice

Apêndice I - Dados para cálculo do Índice de Cristalinidade do papel filtro quantitativo e das nanopartículas de celulose através das curvas de DRX pelo método de subtração do alo amorfo.

A) Papel filtro quantitativo

Tabela 17- Área total da curva de DRX da amostra de papel filtro sem correção de linha base.

θ_i (°)	θ_f (°)	Área total
6	45	$9,68 \cdot 10^{10}$

Figura 51 - Correção de linha base da curva de DRX da amostra de papel filtro utilizada para cálculo da área da região cristalina

Tabela 18 - Áreas dos picos da curva de DRX da amostra de papel filtro após correção de linha base.

θ_i (°)	θ_f (°)	Área total
6	45	$6,48 \cdot 10^{10}$

B) Nanocelulose obtida por ácido ortofosfórico

Tabela 19 - Área total da curva de DRX da amostra de NC P sem correção de linha base.

θ_i (°)	θ_f (°)	Área total
6	45	$11,35 \cdot 10^{10}$

Figura 52 - Correção de linha base da curva de DRX da amostra NC P utilizada para cálculo da área da região cristalina

Tabela 20 - Áreas dos picos da curva de DRX da amostra de NC P após correção de linha base.

θ_i (°)	θ_f (°)	Área total
6	45	$8,85 \cdot 10^{10}$

C) Nanocelulose obtida por ácido sulfúrico

Tabela 21 - Área total da curva de DRX da amostra de NC S sem correção de linha base.

θ_i (°)	θ_f (°)	Área total
6	45	$10,75 \cdot 10^{10}$

Figura 53 - Correção de linha base da curva de DRX da amostra NC S utilizada para cálculo da área da região cristalina

Tabela 22 - Áreas dos picos da curva de DRX da amostra de NC S após correção de linha base.

θ_i (°)	θ_f (°)	Área total
6	45	$8,06 \cdot 10^{10}$