

CARLA ALMÉDA CORREIA

**EFEITO DA FIBRA DE JUTA NA FORMA BRUTA, BRANQUEADA OU DE
NANOCELULOSE SOBRE AS PROPRIEDADES REOLÓGICAS, MECÂNICAS E
DE VULCANIZAÇÃO DA BORRACHA NATURAL**

São Paulo

2021

CARLA ALMÊDA CORREIA

**EFEITO DA FIBRA DE JUTA NA FORMA BRUTA, BRANQUEADA OU DE
NANOCELULOSE SOBRE AS PROPRIEDADES REOLÓGICAS, MECÂNICAS E
DE VULCANIZAÇÃO DA BORRACHA NATURAL**

Versão Corrigida

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a
obtenção do título de Doutora em
Ciências.

São Paulo

2021

CARLA ALMÊDA CORREIA

**EFEITO DA FIBRA DE JUTA NA FORMA BRUTA, BRANQUEADA OU DE
NANOCELULOSE SOBRE AS PROPRIEDADES REOLÓGICAS, MECÂNICAS E
DE VULCANIZAÇÃO DA BORRACHA NATURAL**

Versão Corrigida

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a
obtenção do título de Doutora em
Ciências.

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Ticiane Sanches
Valera

São Paulo

2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

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

São Paulo, 29 de outubro de 2021

Assinatura do autor: Carla Almêda

Assinatura do orientador: Juciane Sanchez Valera

Catálogo-na-publicação

Correia, Carla Almêda
EFEITO DA FIBRA DE JUTA NA FORMA BRUTA, BRANQUEADA OU DE NANOCELULOSE SOBRE AS PROPRIEDADES REOLÓGICAS, MECÂNICAS E DE VULCANIZAÇÃO DA BORRACHA NATURAL / C. A. Correia -- versão corr. -- São Paulo, 2021.
179 p.

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

1. Polímero 2. Celulose 3. Compósitos 4. Borracha I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

Para minha mãe Lucia, meu pai Antônio e
meu irmão Augusto, por todo apoio,
compreensão e amor de todos.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, simplesmente por tudo! Pelo amor incondicional! Por me apoiarem em absolutamente tudo que faço, seja qual for a minha decisão. Ao meu irmão Augusto pelo suporte, toda compreensão, força e bom humor mesmo nos momentos difíceis. À minha cunhada Andreza pelo carinho e pela animação que só você traz! E enfim à toda família, sem vocês nada disso faria sentido! Amo muito vocês!

À Prof.^a Dra. Ticiane Sanches Valera pela orientação, atenção e apoio ao longo de todos esses anos. Obrigada por ter me acolhido, por me apresentar este tema com o qual adoro trabalhar. Admiro seu profissionalismo e a tenho como exemplo de trabalho duro, garra e determinação na vida e no meio acadêmico!

Aos meus queridos amigos do Laboratório de Polímeros! Eu nunca imaginei trabalhar com um grupo de pessoas tão especial. Nele encontrei muito companheirismo e amizades que vou levar para o resto da vida. Obrigada a todos por me ajudarem a fazer tudo isso dar certo! Obrigada a Nati Massaro e Fernanda, amigas tão especiais que por mais que tenhamos tomado outros rumos, estivemos sempre unidas! Vocês me ajudaram em tantos momentos nestes anos, e passamos por outros momentos muito divertidos também, sou muito grata pela amizade de vocês! Ao Kleber, amigo querido! Dono dos passeios mais aleatórios! Sua existência é enriquecedora para todos em sua volta, engraçado como sempre aprendo algo com você. Obrigada por tudo, e conte sempre com minha amizade, pois eu espero sempre contar com a sua também! Sem me estender demais, juntando um grupo de mais amigos incríveis, Éder, Abel, Pedro, Hugo, Natália Barros, Flávia, Sandra e Gibran! Realmente me sinto honrada de fazer parte de um grupo tão maravilhoso! Não posso esquecer outros tantos que passaram pelo LabPol e me ajudaram neste longo caminho chamado doutorado! Letícia, Pâmela, Lucas, Suellen, Anita e tantos outros. Obrigada a todos que fazem ou já fizeram parte desta família chamada LabPol, por fazerem meus dias muito melhores, vocês são demais!!

Às amigas amadas Cris e Camilla, da faculdade para a vida! Muito bom contar com a amizade de vocês.

Ao Prof. Dr. Marcio Yee, da Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), por toda a ajuda prestada! Obrigada por ter me apresentado à Prof.^a Ticiane (desde o mestrado), pela paciência, compreensão e o enorme suporte que me proporcionou nos ensaios reológicos e de DRX!

Ao Prof. Dr. Aparecido Júnior de Menezes, Universidade Federal de São Carlos (*Campus Sorocaba*), por toda ajuda prestada!

Ao técnico Danilo, do Departamento de Engenharia de Materiais, pela dedicação e apoio em todos os momentos! Ao técnico Veríssimo, e posteriormente ao Daniel pelas imagens de MEV e por todas as tentativas anteriores, obrigada pela paciência de vocês! Aos demais funcionários do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais: Cristina, Vera, Lívio, Rubens, Tina, Suellen e Gilberto pela disposição, dedicação e apoio de todos.

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

À Capes e ao CNPq por transformarem impostos em suporte financeiro para pesquisa brasileira, inclusive para este trabalho.

E uma das condições necessárias a pensar certo
é não estarmos demasiado certos de nossas certezas.

(Paulo Freire)

RESUMO

A crescente demanda por sustentabilidade ambiental tem impulsionado o desenvolvimento de uma nova geração de materiais, baseados em fontes renováveis. Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo a incorporação da fibra de juta ou de nanocristais de celulose (NCCs), extraídos a partir da fibra, na matriz de borracha natural, visando à produção de micro e nanocompósitos. A escolha da fibra de juta justifica-se por sua abundância no território brasileiro, além de apresentarem custo baixo e propriedades físicas e mecânicas interessantes. A borracha natural (BN) foi escolhida por ser o único elastômero extraído de fonte renovável, além de possuir grande importância industrial e econômica, e propriedades superiores em relação à maioria das borrachas sintéticas, destacando-se sua maior resistência mecânica e elasticidade. Nesse trabalho, as fibras de juta foram branqueadas e a extração dos NCCs foi realizada por hidrólise ácida com ácido sulfúrico ou fosfórico. Para determinação dos parâmetros ótimos de reação, a variação da concentração de ácido e o tempo de reação foram estudados. Os NCCs foram caracterizados por difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TGA) e microscopia de força atômica (MFA). As análises de MFA indicaram que os nanocristais de celulose obtidos com 55% em massa de H_2SO_4 (NCCs-S55%) e com H_3PO_4 (NCCs-HPO) apresentaram os maiores valores de razão de aspecto. As cargas foram adicionadas à BN na forma de látex, seguida por coagulação química, mistura em cilindro e vulcanização em prensa. Os compósitos vulcanizados foram caracterizados por reometria, ensaios de tração, dureza e densidade de ligações cruzadas. Os compósitos não vulcanizados foram submetidos à análise reológica, por meio de ensaios de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (COPA). Destaca-se que os compósitos com os nanocristais de celulose NCCs-S55% e NCCs-HPO apresentaram significativos aumentos de resistência à tração, dureza, módulo de elasticidade e densidade de ligações cruzadas, quando comparados ao composto de BN, indicando que essas cargas atuaram como efetivos agentes de reforço. As análises de COPA corroboraram com os resultados mecânicos, de densidade de ligações cruzadas e com a caracterização morfológica: os compósitos de BN com nanocristais NCCs-S55% e NCCs-HPO apresentaram os maiores valores de módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') e a maior redução na inclinação das curvas de G' e G'' , para a região de baixa frequência. Esses resultados indicam um comportamento, predominantemente, pseudo-sólido, com alto grau de dispersão das cargas na matriz de BN, em relação aos outros compósitos estudados, decorrentes da forte interação entre os nanocristais NCCs-S55% e NCCs-HPO com a borracha natural.

Palavras-chave: Látex. Borracha natural. Fibras de juta. Compósitos. Nanocelulose.

ABSTRACT

CORREIA, C. A. **Effect of raw, bleached jute fibers or nanocellulose on the rheological, mechanical, and vulcanization properties of natural rubber.** 2021. Tese (Doutorado em Ciências-Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo,2021.)

The growing demand for environmental sustainability has driven the development of a new generation of materials, based on renewable sources. In this regard, it was studied in this work the incorporation of jute fiber or cellulose nanocrystals (CNCs), extracted from the fiber, in a natural rubber (NR) matrix, aiming at the production of micro and nanocomposites. The choice of jute fiber is justified by its abundance in the Brazilian territory, in addition to its low cost and interesting physical and mechanical properties. Natural rubber was chosen for being the only elastomer extracted from a renewable source, besides having great industrial and economic importance, as well as superior properties, when compared to most synthetic rubbers, emphasizing its greater mechanical resistance and elasticity. In this work, the jute fibers were bleached and the extraction of CNCs was carried out using sulfuric or phosphoric acid hydrolysis. To determine the optimal reaction parameters, the acid concentration and reaction time were varied. The CNCs were characterized by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA) and atomic force microscopy (AFM). AFM analyses indicated that cellulose nanocrystals obtained with 55wt.% H_2SO_4 (CNCs-S55%) and with H_3PO_4 (CNCs-HPO) had the highest aspect ratio values. The fillers were added to the NR, in the latex form, followed by chemical coagulation, mixing in a laboratory scale two roll rubber mill, and vulcanization in a press. The vulcanized composites were characterized by rheometry, tensile and hardness tests, and crosslink density. The unvulcanized composites were submitted to rheological analyses, performed under small amplitude oscillatory shear tests (SAOS). It was noteworthy that the composites with CNCs-S55% and CNCs-HPO cellulose nanocrystals presented significant increases in the values of tensile strength, hardness, elastic modulus, and crosslink density, when compared to the NR compound, indicating that these fillers acted as effective reinforcement agents. The SAOS analyses corroborated the mechanical tests, crosslink density, and morphological characterization results: the NR composites with CNCs-S55% and CNCs-HPO nanocrystals presented the highest values of storage (G') and loss (G'') moduli and the greatest reduction in the slope of the G' and G'' curves, for the low frequency region. This indicates a mostly pseudo-solid-like behavior, with the highest dispersion degree of fillers in the NR matrix, compared to the other composites, resulting from the strong interaction between CNCs-S55% and CNCs-HPO nanocrystals with the natural rubber.

Keywords: Latex. Natural rubber. Jute fibers. Composites. Nanocellulose.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Classificação das fibras naturais.	30
Figura 2 – Representação da estrutura de uma fibra vegetal. A imagem de MEV se refere à fibra de Eucalipto.	32
Figura 3 – Micrografia ilustrada da seção transversal da fibra de juta, ilustrando as fibras individuais e suas interfaces.	34
Figura 4 – Representação esquemática da estrutura química e ligações de hidrogênio intra e intermoleculares na celulose cristalina.	35
Figura 5 – Representações esquemáticas das estruturas de fibras vegetais (a); microfibrilas de celulose (b), demonstrando as regiões cristalinas e amorfas; e nanocristais de celulose isolados (c).	36
Figura 6 – Curvas obtidas por DRX para as celuloses I, II, III e IV.	38
Figura 7 - Diversos tipos de partículas de celulose: a) Imagens obtidas por MEV de MCCs; b) Imagens obtidas por MEV de MFCs; c) Imagens obtidas por MET de NFCs; d) Imagens obtidas por MET de NCCs.	41
Figura 8 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de NCCs extraídas de: (a) madeira de coníferas; (b) madeira de folhosas; (c) pele do tomate; (d) semente da <i>Calotropis procera</i> ; (e) óleo de palma; (f) algas vermelhas; (g) planta do mar; (h) tunicado; (i) celulose bacteriana.	43
Figura 9 - Representação esquemática de algumas possíveis seções transversais dos NCCs (a, b e c) mostrando o arranjo monoclinico de 36 cadeias de celulose (celulose I _β). As estruturas anisotrópicas da celulose I nas direções axial e transversal são denominadas de A, T1 e T2, respectivamente.	44
Figura 10 - Representação esquemática dos grupos ligados à nanocelulose após a hidrólise ácida com ácido sulfúrico e com ácido clorídrico.	47
Figura 11 - Evolução do módulo de elasticidade de filmes de NCCs determinado a partir de testes de tração em função da razão de aspecto (L/D) dos NCCs extraídos de diferentes fontes de celulose.	50
Figura 12 - Curvas (a) TGA e (b) DTG da fibra de algodão e das nanofibras em ar sintético	51
Figura 13 – Fotografia da fibra de juta cardada fornecida pela empresa Castanhal.	54

Figura 14 – Fotografias durante: a retirada de extrativos em água das fibras de juta (a); o branqueamento das fibras de juta (b); as três sucessivas etapas de tratamento alcalino das fibras de juta (c, d, e).....	56
Figura 15 - Dispersões resultantes das reações de hidrólise ácida com ácido sulfúrico, realizadas por diferentes parâmetros.	57
Figura 16 – Representação esquemática do processo de obtenção de dispersões de NCCs, mostrando em detalhe o aparato montado para realização da diálise.....	58
Figura 17 – Suspensão resultante da hidrólise ácida da fibra de juta branqueada com ácido ortofosfórico.	60
Figura 18 - (a): Fibras de juta brutas moídas e (b): fibras de juta após branqueamento.	64
Figura 19 – Imagens obtidas por MEV de fibras de juta brutas com: 500x (a); 2500x de aumento (b); e fibras de juta branqueada com: 500x e (c): 2500x de aumento (d).	67
Figura 20 – Dispersões aquosas de NCCs obtidas por ácido sulfúrico, após a etapa de ultrassonificação e armazenamento em geladeira por uma semana, com concentração de aproximadamente 7 mg/mL: NCCs-50%-60 min (a); NCCs-50%-75 min (b); NCCs-50% 90 min (c); NCCs-55%-60 min (d); NCCs-60%-20 min (e);.....	68
Figura 21 - Dispersão aquosa de NCCs obtida por ácido ortofosfórico, antes (a) e após (b) armazenamento em geladeira por uma semana. Concentração da dispersão de 7 mg/mL.....	69
Figura 22 - Curvas de DRX para as amostras de fibras de juta brutas (FJ brutas), branqueadas (FJ branqueadas), e NCCs obtidos por diferentes parâmetros de hidrólise com H ₂ SO ₄ : NCCs-50%-60 min, NCCs-50%-75 min, NCCs-50%-90 min, NCCs-55%-60 min, NCCs-60%-60 min; e NCCs obtidos com H ₃ PO ₄ (NCCs-HPO). 70	
Figura 23 - Espectro vibracional de absorção no infravermelho (FTIR) obtido para as amostras de FJ brutas, FJ branqueadas, e as amostras de NCCs obtidas por diferentes parâmetros de hidrólise, indicando-se as principais bandas de absorção das amostras.....	73
Figura 24 - Curvas TG das amostras de fibras de juta brutas (FJ brutas), branqueadas (FJ branqueadas), NCCs obtidos por diferentes parâmetros de hidrólise com ácido sulfúrico e NCCs obtidos com ácido fosfórico (NCCs-HPO).....	75

Figura 25 - Curvas DTG das amostras de fibra de juta brutas (FJ brutas), branqueada (FJ branqueadas), NCCs obtidos por diferentes parâmetros de hidrólise com ácido sulfúrico e NCCs obtidos com ácido fosfórico (NCCs-HPO).....	75
Figura 26 – Imagens de MFA para as amostras de NCCs obtidas por diferentes parâmetros de hidrólise com ácido sulfúrico: NCCs-50%-60 min (a), NCCs-50%-75 min (b), NCCs-50-90 min (c), NCCs-55%-60 min (d), NCCs-60%-20min (e); e NCCs obtidos com ácido fosfórico (f). (5 x 5 µm).....	79
Figura 27 - Imagens de MFA para as amostras de NCCs obtidas por diferentes parâmetros de hidrólise com ácido sulfúrico: NCCs-50%-60 min (a), NCCs-50%-75 min (b), NCCs-50-90 min (c), NCCs-55%-60 min (d), NCCs-60%-20 min (e); e NCCs obtida com ácido fosfórico (f). (2,5 x 2,5 µm).....	80
Figura 28 – Distribuição do diâmetro (a), comprimento (b) e razão de aspecto (c) dos NCCs obtidos com ácido sulfúrico por diferentes parâmetros e ácido fosfórico.....	82
Figura 29 - Isômeros cis e trans da borracha natural.	89
Figura 30 – Formação de redes elastoméricas.	94
Figura 31 – Esquema representando o mecanismo de vulcanização da borracha natural utilizando-se acelerador (MBT).....	95
Figura 32 – Exemplo de curva reométrica de composição de borracha (toque <i>versus</i> tempo)	96
Figura 33 – Representação das propriedades da borracha vulcanizada em função da densidade de reticulação.....	98
Figura 34 – Imagens de MEV das superfícies de fratura após ensaio de tração de compósitos de NR contendo: fibra não tratada sem agente de ligação (a) e fibra tratada com agente de ligação (b).....	106
Figura 35 – Fotografias da BN com 10 phr de NCCs, após o processo de: coagulação (a); secagem em estufa (b); mastigação da BN em cilindro (c); processamento da formulação em cilindro (d).....	116
Figura 36 - Curva de viscosidade Mooney obtida para a amostra de borracha natural seca após coagulação do látex.	124
Figura 37 – Fotografias dos compósitos de BN com: (a) 0 phr (BN); (b) 2,5 phr (BN + 2,5 FJ); (c) 5 phr (BN + 5 FJ) e (d) 10 phr (BN + 10 FJ) de fibras de juta brutas; (e) 2,5 phr (BN + 2,5 FJB); (f) 5 phr (BN + 5 FJB) e (g) 10 phr (BN + 10 FJB) de fibras de juta branqueadas.....	125

Figura 38 - Fotografias dos compósitos de BN com: (a) 0 phr (BN); (b) BN + NCCs-S-50% 2,5 phr ; (c) BN + NCCs-S-50% 5 phr e (d) BN + NCCs-S-50% 10 phr; (e) BN + NCCs-S-55% 2,5 phr; (f) BN+NCCs-S-55% 5 phr e (g) BN + NCCs-S-55% 10 phr; (h) BN + NCCs-HPO 2,5 phr; (i) BN+NCCs-HPO 5 phr e (j) BN + NCCs-HPO 10 phr	126
Figura 39 – Curvas reométricas obtidas para os compósitos com: (a) fibras de juta brutas; (b) com fibras de juta branqueadas.....	127
Figura 40 - Curvas reométricas obtidas para os compósitos com: (a) NCCs obtidos com H ₂ SO ₄ a 50% (BN+NCCs-S50%); (b) NCCs obtidos com H ₂ SO ₄ a 55% (BN+NCCs-S55%); (c) NCCs obtidos com H ₃ PO ₄ (BN+NCCs-HPO).	128
Figura 41 - Dureza Shore A para a BN e os compósitos com fibras de juta brutas, branqueadas e nanocristais de celulose.	132
Figura 42- Resistência à tração (a) e alongamento na ruptura (b) obtidos por meio dos ensaios de tração da BN pura e dos compósitos de BN com fibras de juta brutas, branqueadas e NCCs.	133
Figura 43 – Módulos a 100% de deformação (a) e a 300% de deformação (b) obtidos por meio dos ensaios de tração da BN pura e dos compósitos de BN com fibras de juta brutas, branqueadas e NCCs.	134
Figura 44 – Imagens obtidas por MEV para: (a) BN pura; e compósitos de BN com (b) 2,5 phr; (c) 5 phr; (d) 10 phr de fibras de juta brutas (x500).....	138
Figura 45 – Imagens obtidas por MEV para compósitos de BN com: (a) 2,5 phr; (b) 5 phr; (c) 10 phr fibras de juta branqueadas (x500).	139
Figura 46 – Imagens obtidas por MEV para: (a) BN pura; e compósitos de BN com (b) 2,5 phr; (c) 5 phr; (d) 10 phr de NCCs obtidos com H ₂ SO ₄ a 50% (NCCs-50%-75min) (x500).	141
Figura 47 – Imagens obtidas por MEV dos compósitos de BN com: (a) 2,5 phr; (b) 5 phr; (c) 10 phr de NCCs obtidos com H ₂ SO ₄ a 55% (NCCs-55%-60min); e (d) 2,5 phr; (e) 5 phr; (f) 10 phr de NCCs obtidos com ácido fosfórico (NCCs-HPO) (x500).	142
Figura 48 – Imagens obtidas por MEV para: (a) BN pura; e compósitos de BN com (b) 2,5 phr; (c) 5 phr; (d) 10 phr de de NCCs obtidos com H ₂ SO ₄ a 55% (NCCs-55%-60min) (x10000).	144
Figura 49 – Imagens obtidas por MEV dos compósitos de BN com: (a) 2,5 phr; (b) 5 phr; (c) 10 phr de NCCs obtidos com H ₃ PO ₄ (NCCs-HPO). (x10000).....	145

Figura 50 – Densidade de ligações cruzadas dos compósitos de BN em função da adição de: fibras de juta brutas, fibras de juta branqueadas ou nanocelulose.	146
Figura 51 – Variação de V_{r0}/V_{rf} em função de $f/(1-f)$ (Equação de Kraus) para compósitos de BN com: fibras de juta brutas, fibras de juta branqueadas ou nanocelulose, indicando, com as respectivas cores, as equações das linhas de tendência e coeficiente de determinação (R^2).	147
Figura 52 - Variação de V_{r0}/V_{rf} em função de e^{-z} (Equação de Cunneen-Russell) para compósitos de BN com: fibras de juta brutas, fibras de juta branqueadas ou nanocelulose, indicando, com as respectivas cores, as equações das linhas de tendência e coeficiente de determinação (R^2).	148
Figura 53 - Curvas de G' em função da deformação de BN pura e compósitos com: (a) fibras de juta brutas (FJ); (b) branqueadas (FJB).	150
Figura 54 - Curvas de G' em função da deformação de BN pura e compósitos com NCCs obtidos por H_2SO_4 : (a) NCCs-S50% e (b) NCCs-S55%;	151
Figura 55- Curvas de G' em função da deformação de BN pura e compósitos com NCCs por H_3PO_4 (NCCs-HPO).	152
Figura 56 - Curvas de G' em função do tempo de BN pura e compósitos com: (a) fibras de juta brutas (FJ); (b) branqueadas (FJB).	153
Figura 57 - Curvas de G' em função do tempo de BN pura e compósitos com NCCs obtidos por ácido sulfúrico por diferentes parâmetros: (a) NCCs-S50% e (b) NCCs-S55%.	154
Figura 58 - Curvas de G' em função do tempo de BN pura e compósitos com NCCs-HPO.	155
Figura 59 - Curvas de viscosidade complexa em função da frequência para a BN pura e os compósitos com fibras de juta brutas.	156
Figura 60 - Curvas de viscosidade complexa em função da frequência para a BN pura e os compósitos com fibras de juta branqueadas (FJB).	157
Figura 61 - Curvas de viscosidade complexa em função da frequência para a BN pura e compósitos com NCCs obtidos por ácido sulfúrico: (a) NCCs-S50% e (b) NCCs-S55%; e (c) NCCs-HPO.	158
Figura 62 - Curvas G' e G'' em função da frequência para a BN pura e com: (a) e (b) fibras de juta brutas (FJ); (c) e (d) branqueadas (FJB), respectivamente.	159
Figura 63 - Curvas G' e G'' em função da frequência para a BN pura e com: (a) e (b) NCCs-S50%; (c) e (d) NCCs-S55%; (e) e (f) NCCs-HPO, respectivamente.	160

Figura 64 – Curvas de tensão x deformação dos compósitos de BN com: (a) fibras de juta brutas e (b) fibras de juta branqueadas.	178
Figura 65 – Curvas de tensão x deformação dos compósitos de BN com: (a) NCCs-S50%; (b) NCCs-S55%; (c) NCCs-HPO.....	179

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química, teor de umidade e ângulo microfibrilar de fibras vegetais.....	31
Tabela 2 - Dimensões, razão de aspecto e cristalinidade dos diversos tipos de partículas ou fibras de celulose.....	40
Tabela 3 – Normas utilizadas para a determinação da composição química das fibras de juta.....	61
Tabela 4 – Caracterização química das fibras de juta brutas e das fibras branqueadas.....	65
Tabela 5 - Índices de cristalinidade (I_c) das amostras de fibras de juta brutas (FJ brutas), branqueadas (FJ branqueadas) e as amostras de NCCs obtidos por diferentes parâmetros de hidrólise.....	71
Tabela 6 – Número de onda das bandas de absorção dos espectros obtidos por FTIR e suas possíveis atribuições para as amostras: FJ brutas (a); FJ branqueadas (b); NCCs-50%-60 min (c); NCCs -50%-75 min (d); NCCs -50%-90 min (e); NCCs - 55%-60 min (f); NCCs -60%-20 min (g); NCCs -HPO (h).....	74
Tabela 7 - Temperaturas de início de degradação (T_{id}), de máxima degradação ($T_{máx}$) e massa residual a 930 °C, obtidos das curvas TG e DTG das amostras de fibras de juta brutas (FJ brutas), branqueadas (FJ branqueadas) e as amostras de NCCs obtidas por diferentes condições de hidrólise.....	76
Tabela 8 - Dimensões dos NCCs determinadas por MFA.....	81
Tabela 9 – Potencial zeta dos nanocristais de celulose obtidos obtidos com ácido sulfúrico por diferentes parâmetros e ácido fosfórico.....	84
Tabela 10 – Componentes amplamente utilizados em formulações básicas de borrachas, com as respectivas faixas de quantidade normalmente utilizadas.....	92
Tabela 11 – Laudo técnico do látex adquirido da empresa Du Látex.....	112
Tabela 12 - Formulação básica da borracha natural.....	116
Tabela 13 – Nomenclatura adotada para designar os diferentes compósitos obtidos.....	117
Tabela 14 – Propriedades do látex.....	123
Tabela 15 – Parâmetros de vulcanização para a BN e os compósitos com fibras de juta brutas, branqueadas, ou nanocristais de celulose.....	129

Tabela 16 - Propriedades mecânicas da BN e dos compósitos reforçados com fibras de juta brutas, branqueadas e NCCs.	135
Tabela 17- Densidade de ligações cruzadas (ν) e parâmetros de inchamento, de acordo com as equações de Kraus e Cunneen-Russell, dos compósitos com fibras de juta brutas (FJ), branqueadas (FJB); NCCs obtidos por H_2SO_4 (NCCs-S50% e NCCs-S55%) e os obtidos por H_3PO_4 (NCCs-HPO).	149
Tabela 18 - Valores de módulo de armazenamento (G'), módulo de perda (G'') e viscosidade complexa (η^*) tomados para frequência de 0,01 rad/s para a BN pura e compósitos.	161

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	24
OBJETIVOS DO TRABALHO.....	26
CAPÍTULO I – OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA NANOCELULOSE A PARTIR DA FIBRA DE JUTA	28
1. INTRODUÇÃO.....	28
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	30
2.1. Fibras naturais.....	30
2.1.1. Fibras vegetais ou fibras lignocelulósicas.....	30
2.1.2. Fibra de juta.....	33
2.2. Celulose	34
2.2.1. Estruturas cristalinas da celulose	36
2.3. Nanocelulose (NC).....	39
2.3.1. Microcristais de celulose (MCCs)	41
2.3.2. Microfibras de celulose (MFCs)	41
2.3.3. Nanofibras de celulose (NFCs).....	42
2.3.4. Nanocristais de celulose (NCCs).....	42
2.4. Obtenção dos nanocelulose.....	45
2.4.1. Hidrólise ácida	46
2.5. Propriedades da nanocelulose.....	48
2.5.1. Propriedades mecânicas	48
2.5.2. Propriedades térmicas.....	51
3. MATERIAIS E MÉTODOS (CAPÍTULO I).....	54
3.1. Materiais.....	54
3.2. Procedimento Experimental	54
3.2.1. Branqueamento da fibra de juta.....	55
3.2.2. Obtenção dos nanocristais de celulose (NCCs)	56

3.2.2.1.	Método I – Hidrólise com ácido sulfúrico.....	56
3.2.2.2.	Método II – Hidrólise com ácido ortofosfórico	59
3.2.3.	Caracterização das fibras de juta brutas, tratadas e dos nanocristais de celulose.....	60
3.2.3.1.	Composição química das fibras de juta brutas e tratadas.....	60
3.2.3.2.	Difração de raios X (DRX).....	61
3.2.3.3.	Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	62
3.2.3.4.	Análise Termogravimétrica (TGA).....	62
3.2.3.5.	Microscopia Eletrônica de Varredura com emissão de campo (MEV-FEG) das fibras de juta brutas e tratadas	62
3.2.3.6.	Microscopia de Força Atômica dos NCCs.....	62
3.2.3.7.	Análise quantitativa das imagens obtidas por MFA.....	63
3.2.3.8.	Potencial zeta.....	63
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO (CAPÍTULO I).....	64
4.1.	Branqueamento da fibra de juta.....	64
4.2.	Caracterização das fibras de juta brutas e branqueadas	64
4.2.1.	Composição química das fibras de juta brutas e tratadas.....	65
4.2.2.	Microscopia eletrônica de varredura das fibras de juta brutas e tratadas	66
4.3.	Obtenção dos NCCs	68
4.3.1.	Método I – Hidrólise com ácido sulfúrico.....	68
4.3.2.	Método II – Hidrólise com ácido ortofosfórico	69
4.4.	Caracterização dos nanocristais de celulose	70
4.4.1.	Difração de raios X (DRX).....	70
4.4.2.	Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	72
4.4.3.	Análise termogravimétrica (TGA).....	74

4.4.4.	Microscopia de Força Atômica (MFA)	78
4.4.5.	Potencial zeta.....	84
5.	CONCLUSÕES (CAPÍTULO I)	85
CAPÍTULO II – OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS BASEADOS EM BORRACHA NATURAL, FIBRA DE JUTA E NANOCELULOSE		87
1.	INTRODUÇÃO.....	87
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	89
2.1.	Borracha natural (BN)	89
2.1.1.	Obtenção da borracha natural	90
2.1.2.	Formulações de borracha.....	91
2.1.3.	O processo de vulcanização da borracha natural.....	94
2.1.4.	Propriedades da borracha natural vulcanizada.....	97
2.1.5.	Reologia aplicada a estudos de borracha.....	99
2.2.	Compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras lignocelulósicas ..	102
2.3.	Compósitos baseados em borracha natural e fibras lignocelulósicas	104
2.4.	Polímeros reforçados com nanocelulose	107
2.4.1.	Nanocompósitos baseados em borracha natural e nanocelulose.....	109
3.	MATERIAIS E MÉTODOS (CAPÍTULO II).....	112
3.1.	Materiais.....	112
3.2.	Procedimento experimental.....	112
3.2.1.	Caracterizações do látex de borracha natural	112
3.2.1.1.	Determinação do teor de sólidos totais contidos no látex	113
3.2.1.2.	Determinação do teor de borracha seca contido no látex	113
3.2.1.3.	Determinação do extrato acetônico da borracha natural.....	114
3.2.1.4.	Teor de Cinzas.....	114
3.2.1.5.	Viscosidade Mooney	115
3.2.2.	Obtenção dos compósitos de borracha natural e fibras de juta brutas, branqueadas ou NCCs	115

3.2.3.	Caracterização dos compósitos vulcanizados de borracha natural e fibras de juta brutas, branqueadas ou NCCs	118
3.2.3.1.	Características de vulcanização por reometria	118
3.2.3.2.	Ensaio de tração	118
3.2.3.3.	Dureza Shore A.....	119
3.2.3.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura com emissão de campo (MEV-FEG).....	119
3.2.3.5.	Densidade de ligações cruzadas e interação carga-matriz.....	119
3.2.4.	Reologia rotacional da BN pura e compósitos não vulcanizados	121
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO (CAPÍTULO II).....	123
4.1.	Caracterizações do látex de borracha natural	123
4.1.1.	Viscosidade Mooney.....	124
4.2.	Obtenção dos compósitos de BN e fibras de juta tratadas.....	125
4.3.	Obtenção dos compósitos de BN e nanocristais de celulose.....	126
4.4.	Caracterização dos compósitos	127
4.4.1.	Características de vulcanização por reometria	127
4.4.2.	Dureza Shore A	132
4.4.3.	Ensaio de tração	133
4.4.4.	Morfologia dos compósitos por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	137
4.4.5.	Densidade de ligações cruzadas e interação carga-matriz	146
4.4.6.	Reologia rotacional dos compósitos não vulcanizados.....	150
4.4.6.1.	Ensaio de varredura de deformação	150
4.4.6.2.	Ensaio de varredura de tempo	152
4.4.6.3.	Ensaio de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (COPA)	156
5.	CONCLUSÕES (CAPÍTULO II)	163
	CONCLUSÕES FINAIS.....	165

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	167
APÊNDICE A.....	178

INTRODUÇÃO GERAL

A borracha natural (BN) é um material globalmente indispensável, profundamente inserido na produção industrial e na vida cotidiana^[1]. Possui diversas aplicações devido à sua elasticidade, deformabilidade reversível, flexibilidade e viscoelasticidade distintas^[1, 2]. Entretanto, estas propriedades são obtidas após a vulcanização da BN, na qual se formam ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, geralmente utilizando-se o enxofre como agente de vulcanização^[3].

A borracha natural (BN) vulcanizada possui várias propriedades superiores às de borrachas sintéticas, como alta elasticidade, alta resistência à tração na ruptura e ao rasgo^[2, 4, 5]. Tais propriedades a torna um material excepcional para a aplicação em diversos produtos tecnológicos^[5].

Na indústria, a fabricação de borracha natural vulcanizada é realizada, geralmente, a partir de formulações com altos teores de cargas, na maioria das vezes sintéticas ou de origem mineral. Isto se deve ao fato de que a adição de cargas atribui à borracha natural propriedades como maior estabilidade dimensional, resistência térmica e módulo de elasticidade, que são propriedades fundamentais para diversas aplicações deste material^[6, 7]. As cargas naturais amplamente utilizadas na indústria, como o caulim e carbonato de cálcio, por exemplo, são empregadas como cargas de enchimento, sendo adicionadas às formulações em altos teores com a finalidade de reduzir custos e não, necessariamente, conferem melhorias em propriedades aos compostos de borracha, como as observadas com a adição de cargas sintéticas^[7, 8].

Deste modo, observa-se, tanto do ponto de vista acadêmico quanto industrial, um crescente interesse na substituição de cargas de reforço sintéticas por cargas naturais, uma vez que são materiais ambientalmente sustentáveis, por serem extraídos de fontes renováveis^[9-12].

Neste contexto, as fibras naturais podem ser aplicadas como reforço na matriz de borracha natural, visto que possuem valores de resistência à tração comparáveis aos das cargas sintéticas, como fibras de vidro e de carbono^[12]. Neste caso, a fibra de juta é uma fibra natural comercialmente disponível e de custo baixo, e que possui um elevado teor de celulose^[9, 13]. Alguns estudos^[14, 15] mostraram que a adição de fibras de juta em borracha natural resulta na melhoria de algumas propriedades da matriz, como o módulo de elasticidade e a dureza.

Outra utilização promissora da celulose e que tem demonstrado grande interesse industrial e científico é a extração de suas regiões cristalinas, formando partículas nanométricas, chamadas de nanocelulose (NC) ^[16-19]. Essas nanopartículas são adicionadas, na maioria das vezes, a matrizes poliméricas, para o desenvolvimento de nanocompósitos com propriedades superiores aos compósitos tradicionais. Isso porque a nanocelulose confere melhorias à fase polimérica, tais como aumento de sua resistência à tração, módulo de elasticidade e resistência ao impacto com adição de pequenas quantidades, geralmente em torno de 5% ^[18]. Com a inserção da NC na borracha natural, é esperado um aumento de sua resistência à tração, mas também uma significativa redução na deformação da fase borracha, o que é devido ao aumento de rigidez da BN com a adição da nanocelulose ^[20].

Deste modo, o presente trabalho teve como objetivo a avaliação do efeito da adição de fibras de juta na matriz de borracha natural apresentando-se em 3 estágios diferentes, sendo o primeiro sem tratamento das fibras (fibras brutas), o segundo após o procedimento de branqueamento das fibras (fibras branqueadas) e o terceiro após a reação de hidrólise ácida (nanocelulose). O estudo comparativo dos diferentes compósitos foi realizado avaliando-se a influência das cargas nas propriedades mecânicas, reológicas, morfológicas e das características de vulcanização da matriz de borracha natural.

OBJETIVOS DO TRABALHO

Este trabalho teve como objetivo o estudo comparativo das propriedades de compósitos produzidos por meio da incorporação da fibra de juta na borracha natural sob três formas distintas: na forma bruta, após o procedimento de branqueamento, bem como após a extração de nanocristais de celulose (NCCs) da fibra de juta.

Para atender a estes objetivos, o trabalho realizado foi dividido em duas etapas:

1. Obtenção e caracterização da nanocelulose a partir da fibra de juta. Esta etapa foi dividida em três partes experimentais:
 - Tratamento da fibra de juta;
 - Extração da nanocelulose a partir da fibra de juta branqueada, utilizando-se o ácido sulfúrico ou fosfórico. Nesta etapa foram variados alguns parâmetros de reação, com o intuito de determinar o método mais eficiente para a obtenção de nanocelulose;
 - Caracterização das fibras brutas, branqueadas e nanocelulose, comparando-se propriedades como cristalinidade, propriedades térmicas, morfológicas e propriedades de superfície (potencial zeta), com o intuito de se definir as amostras de NCCs mais adequadas para a aplicação em compósitos.
2. Obtenção e caracterização de compósitos baseados em borracha natural e fibras de juta brutas, ou branqueadas ou nanocelulose. Esta etapa foi dividida em três partes experimentais:
 - Caracterização básica do látex de borracha natural fornecido comercialmente para avaliação de sua qualidade;
 - Mistura e processamento para obtenção dos compósitos de BN com fibras de juta brutas, ou branqueadas ou nanocelulose com teores de carga de 2,5, 5 e 10 phr;
 - Caracterização dos compósitos obtidos por meio das seguintes análises: ensaios reológicos em reômetro de disco oscilatório (ODR), para avaliar as características de vulcanização, ensaios de tração, dureza, densidade de ligações cruzadas e ensaio reológicos em reômetro rotacional. Nessa etapa

foi avaliado o efeito da adição de fibras de juta bruta ou branqueada ou nanocelulose nas propriedades da matriz de borracha.

CAPÍTULO I – OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA NANOCELULOSE A PARTIR DA FIBRA DE JUTA

1. INTRODUÇÃO

A celulose é considerada como o biopolímero renovável mais abundante da Terra. Ela possui fonte basicamente inesgotável na natureza, sendo um dos elementos estruturais mais importantes em plantas e outras espécies vivas. Tal fato torna possível atender à crescente demanda pela produção de materiais ecológicos e sustentáveis ^[19, 21, 22].

Entre os materiais de reforço naturais e renováveis, as fibras de celulose atraíram um grande interesse devido à sua biodegradabilidade, grande disponibilidade, alta relação resistência/peso, possuindo resistência e rigidez comparáveis aos valores das fibras de vidro, com as vantagens de possuírem custo baixo e densidade baixa ^[12, 23].

As fibras celulósicas podem ser utilizadas como reforço em matrizes poliméricas, obtendo-se compósitos, para melhorar as propriedades físicas e mecânicas da fase matriz ^[19, 23]. No entanto, algumas desvantagens, como alta absorção de umidade e baixa compatibilidade com a matriz polimérica, quando esta é hidrofóbica, reduziram significativamente o potencial de materiais celulósicos para a utilização como agentes de reforço em matrizes poliméricas, especialmente para materiais em microescala ^[19, 24].

Sendo a celulose um polímero semicristalino, é possível a extração de suas regiões cristalinas, formando partículas em escala nanométrica, também chamadas de nanocelulose (NC) ^[25]. A nanocelulose é mais promissora para a aplicação em compósitos poliméricos comparados às fibras de celulose em escala micrométrica, uma vez que pode solucionar os problemas de incompatibilidade da celulose com a matriz polimérica^[19]. Por apresentar partículas nanométricas, a nanocelulose possui uma alta área superficial, o que favorece uma melhor adesão interfacial entre fibra/fibra e fibra/matriz, aumentando a capacidade de reforço desta carga, em comparação às fibras celulósicas.

Além disso, a NC possui maiores módulos de elasticidade e possibilita ser adicionada em pequenas quantidades para elevados ganhos em propriedades, se

comparada a compósitos tradicionais, devido à sua elevada área superficial e alta razão resistência mecânica/densidade^[17, 19].

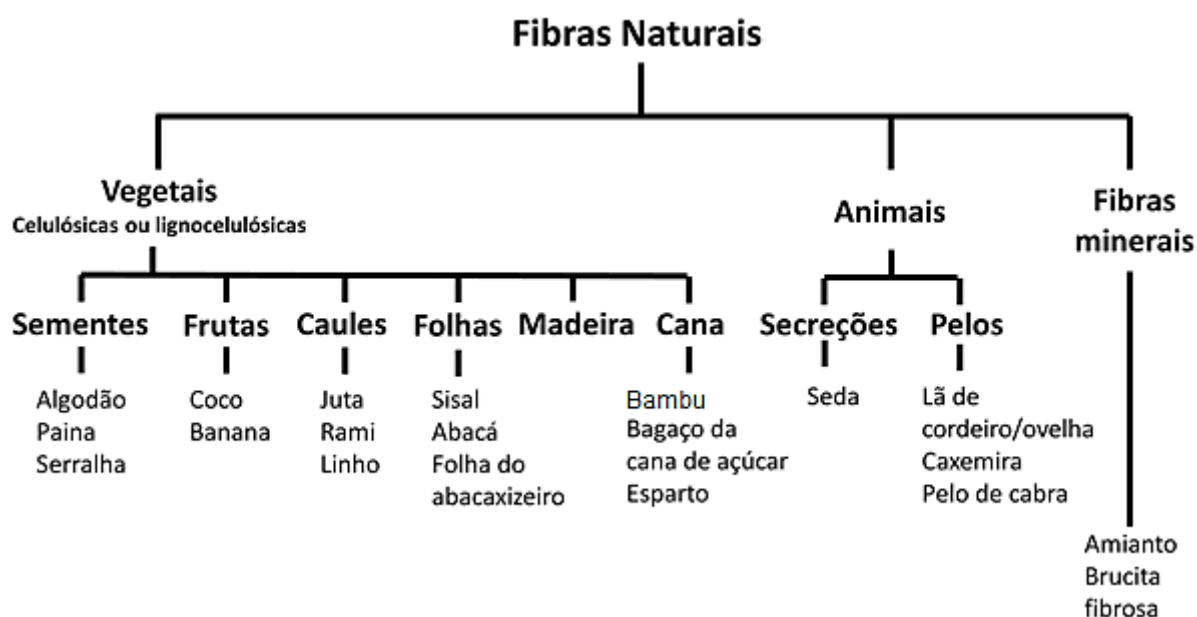
Com isto, este primeiro capítulo é dedicado à compreensão da fase reforço utilizada neste trabalho, tanto das fibras vegetais utilizadas como a fonte de celulose, as fibras de juta, como da nanocelulose obtida para a posterior aplicação em compósitos poliméricos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Fibras naturais

As fibras naturais são subdivididas com base em suas origens ^[23]. Na Figura 1 é mostrada a classificação das fibras naturais com alguns exemplos.

Figura 1 – Classificação das fibras naturais.



Fonte: modificado de ^[23]

Assim como mostrado na Figura 1, as fibras naturais podem ser classificadas em fibras vegetais, animais ou minerais, de acordo com sua procedência ^[23]. Sendo a fibra vegetal uma das matérias-primas utilizadas neste trabalho, a seguir será abordado com maior abrangência o tema sobre as fibras vegetais, também chamadas de fibras lignocelulósicas.

2.1.1. Fibras vegetais ou fibras lignocelulósicas

As fibras vegetais são materiais renováveis, em grande parte não utilizada e abundantemente disponíveis na natureza. As fibras podem ocorrer espontaneamente na natureza ou podem ser cultivadas como atividade agrícola ^[13, 26]. Elas ainda podem ser obtidas a custo baixo a partir de uma variedade de

recursos como resíduos florestais, resíduos sólidos municipais, resíduos da indústria de papel e resíduos de colheitas ^[26]. As fibras vegetais incluem fibras de caules ou troncos, fibras foliares, sementes, madeira, frutas, entre outras ^[23]. Devido a sua estrutura e composição, podem ser designadas como materiais lignocelulósicos. ^[13]

A maioria das fibras vegetais, com exceção do algodão, é composta por celulose, hemicelulose, lignina, ceras e alguns compostos solúveis em água, sendo que a celulose, hemicelulose e lignina são os principais constituintes ^[13, 23]. Na Tabela 1 são apresentadas as composições químicas para algumas das fibras lignocelulósicas mais comuns.

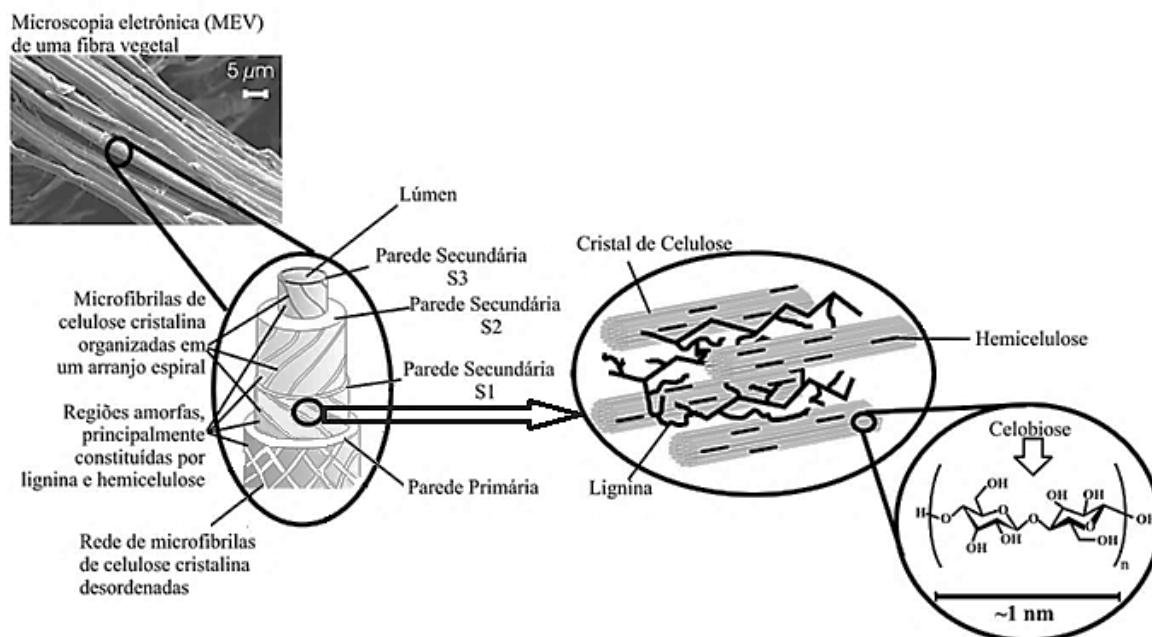
Tabela 1 – Composição química, teor de umidade e ângulo microfibrilar de fibras vegetais.

Fibra	Celulose (% m/m)	Hemicelulose (% m/m)	Lignina (% m/m)	Pectina (% m/m)	Teor de umidade (% m/m)	Ceras (% m/m)	Ângulo Microfibrilar (°)
Linho	71	18,6-20,6	2,2	2,3	8-12	1,7	5-10
Cânhamo	70-74	17,9-22,4	3,7-5,7	0,9	6,2-12	0,8	2-6,2
Juta	61-71,5	13,6-20,4	12-13	0,2	12,5-13,7	0,5	8
Rami	68,6-76,2	13,1-16,7	0,6-0,7	1,9	7,5-17	0,3	7,5
Sisal	66-78	10-14	10-14	10	10-22	2	10-22
Folha do abacaxizeiro	70-82	-	5-12,7	-	11,8	-	14
Banana	63-64	10	5	-	10-12	-	-
Algodão	85-90	5,7	-	0-1	7,85-8,5	0,6	-
Coco	32-43	0,15-0,25	40-45	3-4	8	-	30-49

Fonte: modificado de ^[23]

A estrutura das fibras vegetais é bastante complexa. As fibras vegetais podem ser consideradas um material compósito natural. As fibras são basicamente uma matriz de lignina amorfa e/ou hemicelulose reforçada com microfibrilas rígidas de celulose cristalina. As fibras lignocelulósicas apresentam estrutura de camadas, assim como mostrado na Figura 2 ^[13, 23].

Figura 2 – Representação da estrutura de uma fibra vegetal. A imagem de MEV se refere à fibra de Eucalipto.



Fonte: ^[13]

A estrutura das fibras vegetais, assim como mostrado na Figura 2, é formada por uma parede primária fina e outra secundária, que por sua vez é subdividida em três outras camadas (S1, S2 e S3). A camada intermediária (S2) é a responsável pelas propriedades mecânicas da fibra e consiste em microfibrilas, formadas helicoidalmente por longas cadeias de celulose, organizadas no sentido da fibra com ângulo característico de cada fibra vegetal (ângulo microfibrilar). Entre estas microfibrilas, estão os materiais amorfos constituídos, principalmente, por lignina e hemicelulose. Estes materiais atuam como um cimento entre as fibrilas, enrijecendo o interior das fibras. A força de adesão entre as fibras de celulose e a lignina é ampliada pela existência de ligações covalentes entre as cadeias de lignina e os componentes da celulose e da hemicelulose. As microfibrilas de celulose têm o diâmetro de 10 a 30 nm e são resultantes do empacotamento de 30 a 100 cadeias de celulose estendidas ^[13, 27].

A hemicelulose é um conjunto de polissacarídeos compostos por uma combinação de vários monossacarídeos polimerizados, incluindo os carboidratos de cinco (xilose e arabinose) e seis carbonos (galactose, glucose e manose), o ácido 4-O-metil glucurônico e os resíduos de ácido galactorônico ^[13, 23]. A unidade mais abundante na hemicelulose, em vegetais lenhosos, é a xilose, a qual se une por

ligações glicosídicas nas posições 1 e 4. As cadeias da hemicelulose são curtas (grau de polimerização em torno de 50 a 200) e ramificadas, contendo grupos laterais pendentes, que dão origem à sua natureza não cristalina. Em muitas fibras vegetais, a hemicelulose forma a matriz de suporte para microfibrilas de celulose. A hemicelulose é muito hidrofílica e solúvel em álcalis e facilmente hidrolisada em ácidos [13, 23, 28]. O conjunto formado pela hemicelulose e as estruturas de celulose cristalina é comumente denominado holocelulose^[26].

A lignina é um composto que oferece rigidez às plantas. Ela é constituída de unidades de fenilpropano ligadas em uma estrutura tridimensional. Caracteriza-se por ter alto teor de carbono e baixo teor de hidrogênio. Grupos hidroxila, metoxila e carbonila foram identificados em sua estrutura. Embora os principais elementos estruturais da lignina tenham sido amplamente estudados, muitos aspectos da sua estrutura química permanecem pouco claros. A lignina possui uma natureza hidrofóbica e não é hidrolisada por ácidos, mas é solúvel em soluções alcalinas. Também é facilmente oxidada e facilmente condensável com fenóis [13, 23, 26].

A estrutura, o ângulo microfibrilar, as dimensões e os defeitos das células e a composição química das fibras vegetais são as variáveis mais importantes que determinam as propriedades gerais das fibras [23, 29].

A celulose é o principal componente da maioria das fibras vegetais [23]. Como um dos objetivos deste trabalho foi a extração de nanocelulose da fibra de juta, os tópicos 2.1.2 e 2.2, abordam os temas de fibra de juta e celulose, respectivamente, de forma mais detalhada.

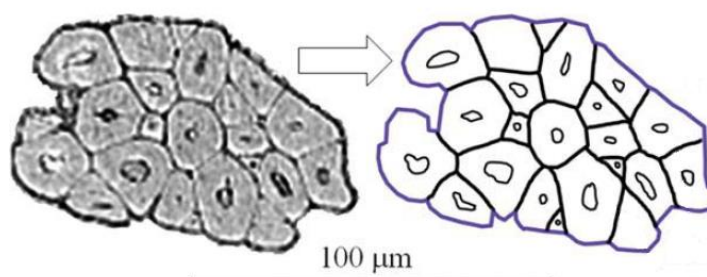
2.1.2. Fibra de juta

As fibras de juta são uma das fibras vegetais mais importantes, ao lado do algodão. A juta é nativa do Mediterrâneo, de onde se espalhou por todo Oriente. A juta foi usada por humanos desde os tempos pré-históricos. Esta erva lenhosa cresce de 2 a 3,5 m de altura, com talo de 2 a 3 cm de diâmetro e prosperam em climas quentes e úmidos. A juta é cultivada inteiramente por suas fibras, que são derivadas do caule da planta. A juta é a fibra mais versátil, ecológica, natural, durável e antiestática e de custo baixo disponível [23, 30]. *Corchorus capsularis*, conhecido como juta branca, e *Corchorus olitorius*, conhecido como juta escura, são cultivados na Índia, Bangladesh, Tailândia e China, bem como no Brasil. As

plantações de juta, o processamento de fibras e as fábricas de fiação e tecelagem contribuem de forma muito importante para a economia de vários desses países [15, 23, 30].

As fibras individuais de juta têm uma seção transversal poligonal e variam em tamanho, conforme pode ser observado na Figura 3, que mostra uma micrografia da seção transversal da fibra de juta, obtida por microscopia óptica e posteriormente ilustrada [23, 31].

Figura 3 – Micrografia ilustrada da seção transversal da fibra de juta, ilustrando as fibras individuais e suas interfaces.



Fonte: modificado de [31]

Devido a essas irregularidades na espessura das paredes celulares, as propriedades mecânicas das fibras podem variar. As fibras de juta são longas (1,5 a 3 m), lustrosas e resilientes. A juta é sensível ao ataque químico e fotoquímico, mas resistente a microrganismos. A cor natural das fibras de juta mais comuns é marrom. Elas são resistentes, mas frágeis e têm uma baixa deformação na ruptura (cerca de 1,7%). O alto teor de lignina provoca fragilidade das fibras (Tabela 1). As fibras perdem resistência à tração na exposição à luz solar e têm pouca resistência à umidade e aos ácidos, sendo uma das fibras vegetais mais higroscópicas. No entanto, se mantida em local seco, a juta tem durabilidade indeterminada [23, 31].

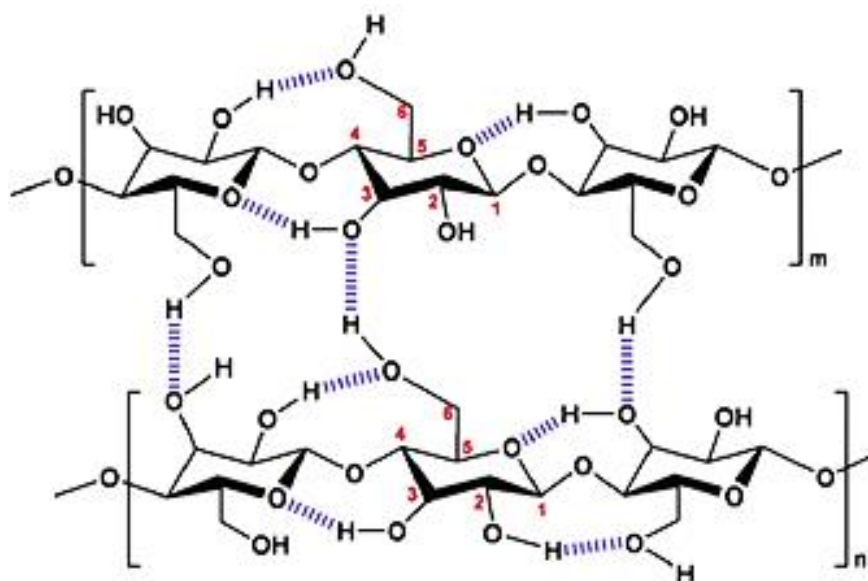
2.2. Celulose

A celulose pode ser considerada como o polímero renovável mais abundante na crosta terrestre. Sua estrutura é organizada em microfibrilas ligadas entre si, formando fibras de celulose. A celulose é biossintetizada por diversos organismos

vivos, como os vegetais, algumas amebas e animais marinhos, bactérias e fungos [16, 17, 32].

A celulose é considerada um homopolissacarídeo linear de massa molar elevada, formada por unidades de D-glucose ($C_6H_{10}O_5$) ligadas entre si covalentemente por meio do átomo de oxigênio na posição β -1,4, conforme mostrado na Figura 4. [32–35]

Figura 4 – Representação esquemática da estrutura química e ligações de hidrogênio intra e intermoleculares na celulose cristalina.



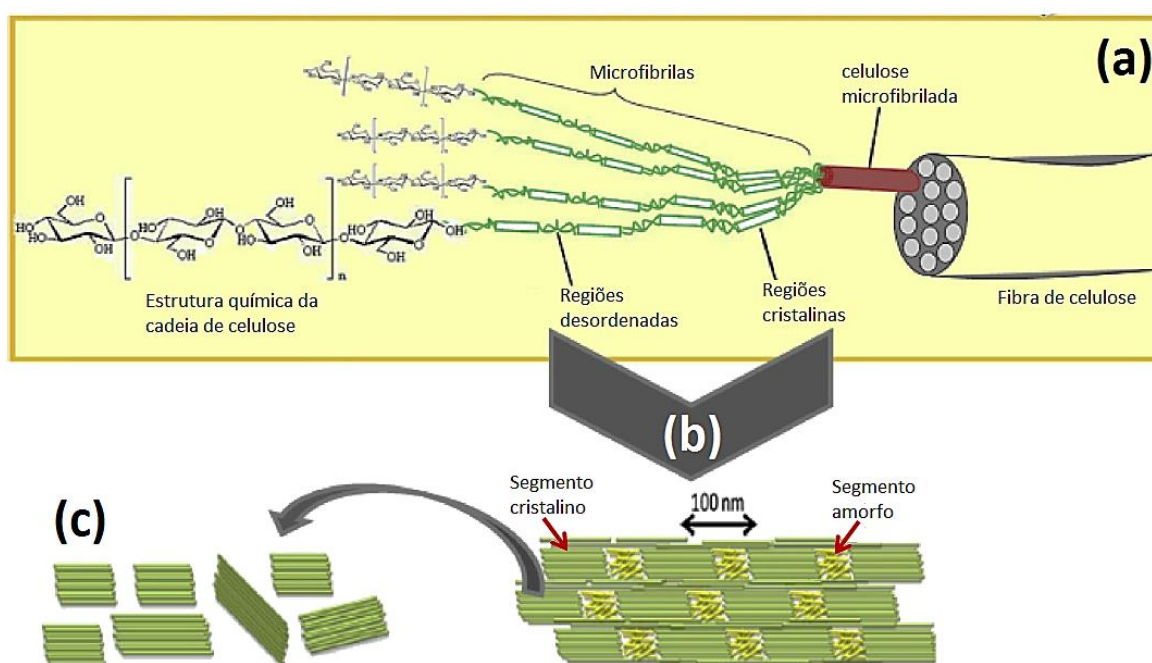
Fonte: [35]

A partir da Figura 4, observa-se que cada mero possui três grupos hidroxilas e as cadeias da celulose são lineares, com grande capacidade de formarem ligações de hidrogênio intermoleculares. Por meio da síntese natural, a celulose não existe como uma cadeia individual, mas sim várias cadeias de moléculas de celulose (de 30 a 100 cadeias) que são ligadas por meio de forças de van der Waals e ligações de hidrogênio, formando a unidade básica de fibras de celulose em nanoescala, chamadas protofibrilas. Estas protofibrilas são unidas por ligação de hidrogênio inter e intramolecular nas microestruturas hierárquicas, que geralmente são reconhecidas como microfibrilas que exibem dimensões transversais variando de 2 a 20 nm. Dependendo dessas interações inter e intramoleculares, orientações moleculares, método de extração e tratamento, a celulose pode apresentar vários polimorfismos, que serão discutidos a seguir [16, 17, 32, 34–36].

2.2.1. Estruturas cristalinas da celulose

A estrutura da celulose é constituída por regiões desordenadas, a fase vítrea, e por regiões de alta ordenação de cadeia, as fases cristalinas. Por esta razão a celulose é considerada um polímero natural semicristalino^[16, 32, 37]. Na Figura 5 são mostradas, esquematicamente, as estruturas das fibras vegetais (a), das microfibrilas (b), e dos nanocristais de celulose isolados (c), destacando-se as fases cristalinas e amorfas da celulose.

Figura 5 – Representações esquemáticas das estruturas de fibras vegetais (a); microfibrilas de celulose (b), demonstrando as regiões cristalinas e amorfas; e nanocristais de celulose isolados (c).



Fonte : modificado de ^[37]

Os grupos hidroxilas livres presentes na macromolécula de celulose são capazes de realizar ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, que podem originar vários arranjos cristalinos ordenados ^[32, 33].

Deste modo, existem diversos polimorfos da celulose cristalina (I, II, III, IV), os quais têm sido amplamente estudados com o passar dos anos. A celulose I é a celulose cristalina produzida naturalmente por uma variedade de organismos (árvores, plantas, tunicados, algas e bactérias). A sua estrutura é termodinamicamente metaestável, podendo ser convertida para as celuloses II ou III ^[32, 36].

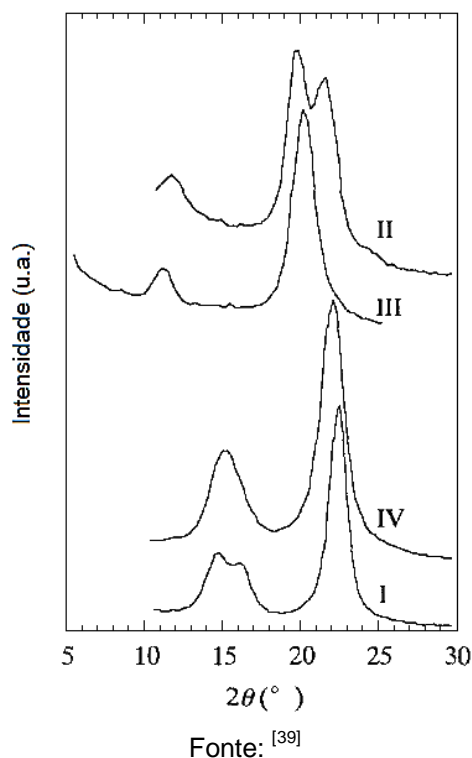
A celulose I possui dois polimorfos, um com estrutura triclínica (I_α) e outro com estrutura monoclínica (I_β), que coexistem em várias proporções, dependendo da fonte da celulose. A estrutura I_α é encontrada predominantemente na maioria das algas e bactérias, enquanto que a estrutura I_β é o polimorfo dominante para a maioria das plantas, contido na celulose da parede celular e nos tunicados. O polimorfo I_α é metaestável, podendo ser convertido parcialmente para I_β por meio de tratamentos hidrotérmicos em solução alcalina e de alta temperatura, tratamentos em solventes orgânicos e em gás hélio [32, 33, 36, 38].

A celulose II possui uma estrutura monoclínica, sendo utilizada na obtenção de filmes transparentes (celofane), *Rayon*[®] e *Tencel*[®] (fibras têxteis sintéticas). A celulose II é a estrutura mais estável e de maior relevância técnica, podendo ser produzida por dois processos: regeneração (solubilização e recristalização) e mercerização, que consiste em tratamentos com hidróxido de sódio em solução aquosa com aquecimento [16, 32, 33, 38].

A celulose III pode ser formada a partir de celulose I ou II, por meio de tratamentos com amônia líquida e tratamentos térmicos subsequentes, podendo, então, ser utilizada para formar a celulose IV [32, 33, 36, 38].

A literatura apresenta a diferença na estrutura das diferentes celulosas cristalinas, principalmente por meio de curvas obtidas por difração de raios X (DRX), conforme mostrado na Figura 6, para as celulosas I, II, III e IV [36, 38, 39].

Figura 6 – Curvas obtidas por DRX para as celulosas I, II, III e IV.



De acordo com as curvas obtidas por DRX características para as celulosas I, II, III, e IV, os picos de maior intensidade evidenciam mudanças de estrutura cristalina entre as mesmas. É observado que, para todas as amostras, há três reflexões características em $1\bar{1}0$, 110 e 002 , sendo $10^\circ < 2\theta < 30^\circ$ para as celulosas I, II e IV e $5^\circ < 2\theta < 25^\circ$ para a celulose III. Além disso, destaca-se que a celulose I apresenta maior porcentagem de cristalinidade se comparada às demais ^[32, 39].

Como apresentado anteriormente, diversos estudos foram realizados com o intuito de caracterizar, e até mesmo modificar os diferentes polimorfos da celulose cristalina para as mais variadas aplicações tecnológicas ^[32, 34, 38]. Um grande número de pesquisas relacionadas à celulose revela que há um maior interesse na extração da região cristalina da celulose, muitas vezes retirada de fontes naturais e renováveis, formando, predominantemente, partículas nanométricas. Estas partículas são utilizadas, na maioria das vezes, em polímeros para o desenvolvimento de nanocompósitos ^[32].

Sendo um dos focos deste trabalho a extração de nanocelulose, visando à obtenção de nanocompósitos, a seguir serão abordados os temas sobre NC, procedimentos de obtenção e caracterização destas partículas.

2.3. Nanocelulose (NC)

A nanocelulose (NC) consiste em partículas cristalinas extraídas da celulose, constituídas por ao menos uma dimensão em escala nanométrica. Estas nanopartículas, quando isoladas, têm sido utilizadas como reforço em matrizes poliméricas, devido ao seu potencial em aumentar propriedades mecânicas, dielétricas, ópticas, térmicas, dentre outras, nessas matrizes [16, 32, 40]. Geralmente, estas nanopartículas são obtidas a partir de fibras vegetais, e com isso possuem estrutura cristalina que corresponde à celulose I. Porém, em menor escala, há estudos nos quais a NC é obtida a partir de fontes que contêm a estrutura cristalina da celulose II [41, 42].

Existem diversas terminologias utilizadas para designar a nanocelulose. Entretanto, estas nomenclaturas não possuem padronização na literatura e, por isso, há um uso contraditório de termos para descrever um dado conjunto de partículas de celulose [17, 32, 36].

Recentemente, a Associação Técnica da Indústria de Celulose e Papel (TAPPI) estabeleceu uma divisão de nanotecnologia dedicada à padronização de definições de nanomateriais de celulose. Uma versão preliminar da norma TAPPI WI 3021 (*Standard Terms and Their Definition for Cellulose Nanomaterial*) foi preparada e ainda está em fase de revisão. [17, 32, 36, 43] A nomenclatura adotada nesse trabalho foi baseada na versão preliminar desta norma e em definições encontradas em artigos de revisão.

Nanocelulose (NC) é utilizado como termo geral para designar todos os tipos de partículas com pelo menos uma dimensão na escala nanométrica. Mais especificamente, há três tipos principais de partículas à base de celulose, são elas: as microfibras de celulose (MFCs); as nanofibras de celulose (NFCs); e os nanocristais de celulose (NCCs) ou *nanowhiskers* de celulose (NWCs). Este último termo foi utilizado em muitos estudos, devido ao formato de “*whiskers*” dos NCCs, se tratando, porém, do mesmo tipo de partículas [32, 36, 43]. Na Tabela 2 são apresentados os tipos de nanocelulose, assim como partículas em escala micrométrica provenientes de fibras vegetais [fibras de madeira (FM), fibras de plantas (FP) e microcristais de celulose (MCC)], e suas respectivas características, para fins de comparação.

Tabela 2 - Dimensões, razão de aspecto e cristalinidade dos diversos tipos de partículas ou fibras de celulose.

Tipo de partícula	Dimensões das partículas		Razão de Aspecto (RA)	Cristalinidade ^a (%)
	Comprimento (µm)	Diâmetro (nm)		
NCC ou NWC	0,05-0,5	3-10	5-50	54-88
NFC	0,5-2	4-30	> 50	-
MFC	0,5-10	10-100	-	51-69
MCC	10-50	10000-15000	< 2	80-85
FM e FP	>2000	20000-50000	-	43-65

^a Grau de cristalinidade relativo da celulose

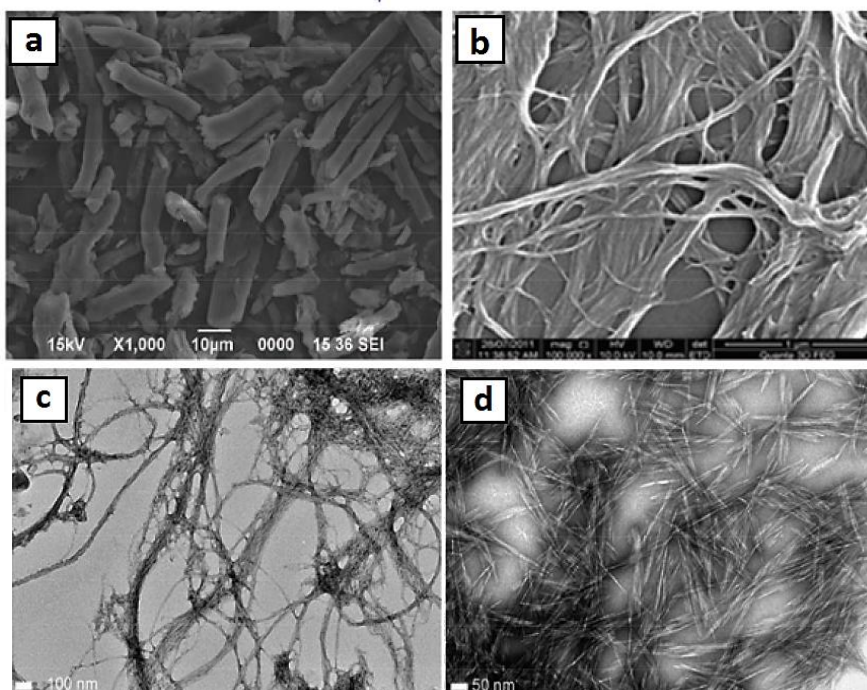
Fonte: [34, 36, 44]

Por meio da Tabela 2 é observado que, para cada tipo de partícula ou fibra de celulose, existe uma distribuição de comprimentos, larguras, e de porcentagem de cristalinidade diferentes. Estes são, provavelmente, decorrentes de vários fatores, dentre eles [32, 36].

- (i) a inerente variabilidade dos processos de extração, que resulta na variabilidade estatística na formação dos cristais;
- (ii) o tipo e parâmetros do processo de extração da partícula;
- (iii) as diferenças nas técnicas de medição utilizadas, e a qualidade das análises dos dados.

Na Figura 7 são mostradas as micrografias de cada tipo de partícula, as quais serão discutidas nos subitens a seguir.

Figura 7 - Diversos tipos de partículas de celulose: a) Imagens obtidas por MEV de MCCs; b) Imagens obtidas por MEV de MFCs; c) Imagens obtidas por MET de NFCs; d) Imagens obtidas por MET de NCCs.



Fonte: [17]

2.3.1. Microcristais de celulose (MCCs)

Os MCCs são materiais comerciais e são utilizados em aplicações nas indústrias farmacêuticas e de alimentos. A preparação dos MCCs é realizada por hidrólise ácida de fibras naturais em condições controladas, neutralizados com álcalis, e secos por pulverização. As partículas resultantes, mostradas na micrografia da Figura 7(a), são porosas e não têm superfície regular, pois são constituídas por regiões cristalinas e amorfas, possuindo de 10-15 µm de largura. Elas possuem um elevado teor de celulose e são compostas de agregados de microfibrilas de várias dimensões, que são fortemente ligadas entre si por ligações de hidrogênio [32, 36, 45]. Os MCCs são amplamente utilizados na obtenção de nanocristais de celulose [36, 46, 47].

2.3.2. Microfibras de celulose (MFCs)

As microfibras de celulose são produzidas via refino mecânico e homogeneização por alta pressão, geralmente extraídas de fibras vegetais

mercerizadas e branqueadas. As MFCs têm sido utilizadas como agentes espessantes nas indústrias de alimentos e cosméticos. A estrutura das MFCs, mostrada na micrografia da Figura 7(b). Elas possuem razão de aspecto elevada, largura de 10-100 nm e comprimento de 0,5-10 μ m. São compostas basicamente por 100% de celulose e contém tanto regiões amorfas quanto regiões cristalinas [32, 36, 48]. As MFCs são comumente utilizadas como reforço em compósitos poliméricos, atribuindo alta resistência mecânica e propriedades de barreira a matrizes como a de resina epóxi [16, 49].

2.3.3. Nanofibras de celulose (NFCs)

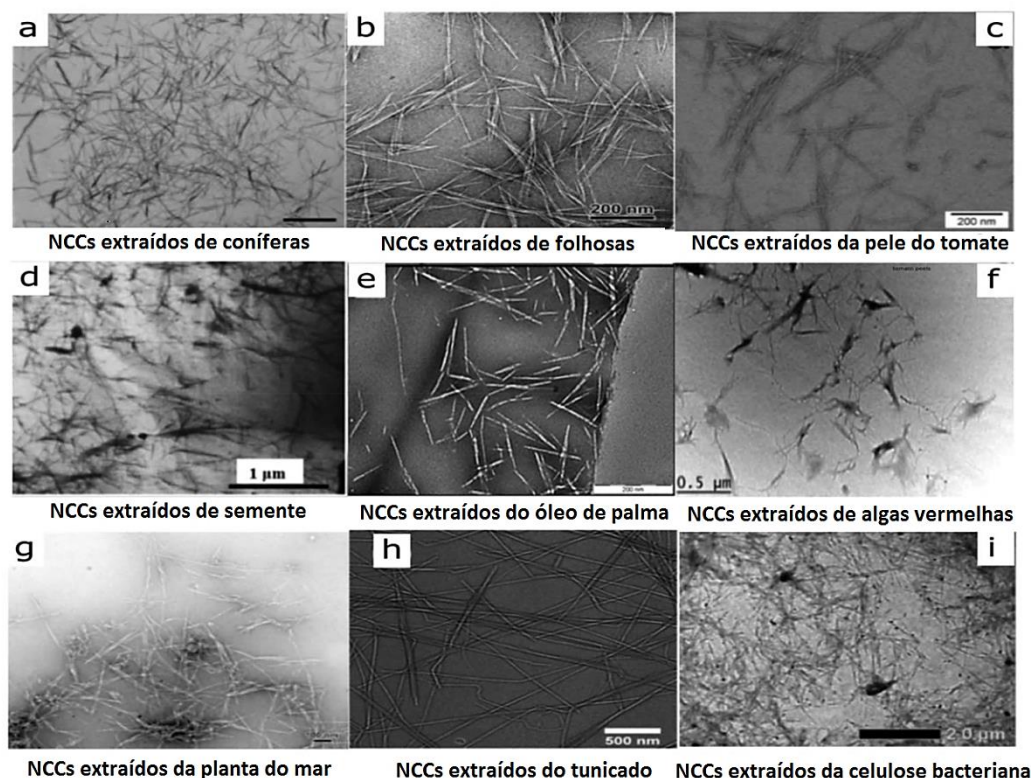
As nanofibras de celulose (NFCs) são partículas mais finas que as MFCs e podem ser obtidas por refino mecânico e também por reação de oxidação utilizando-se, por exemplo, o reagente N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO) [32, 36, 50]. As NFCs têm uma razão de aspecto elevada, geralmente maior que 50, possuindo 4-30 nm de largura, 500-2000 nm de comprimento. São compostas basicamente por 100% de celulose e contém regiões tanto amorfas como cristalinas [32, 36]. Quando adicionadas a matrizes poliméricas, as NFCs conferem elevada resistência mecânica, propriedades de barreira e permeabilidade ao vapor de água aos nanocompósitos obtidos [51, 52].

2.3.4. Nanocristais de celulose (NCCs)

Os nanocristais de celulose consistem em partículas com formato de agulhas, com alta cristalinidade e elevada área de superfície específica. Características como o grau de cristalinidade e o tamanho das regiões cristalinas dependem da fonte natural da celulose e do processo de extração. Por exemplo, o índice de cristalinidade pode variar de aproximadamente 50% (para os NCCs extraídos de plantas), para 60% (de fonte bacteriana), 80% (de tunicados), até 90% (para os derivados de algumas algas) [17, 53].

Na Figura 8 são mostradas micrografias para os NCCs extraídos de diferentes fontes de celulose.

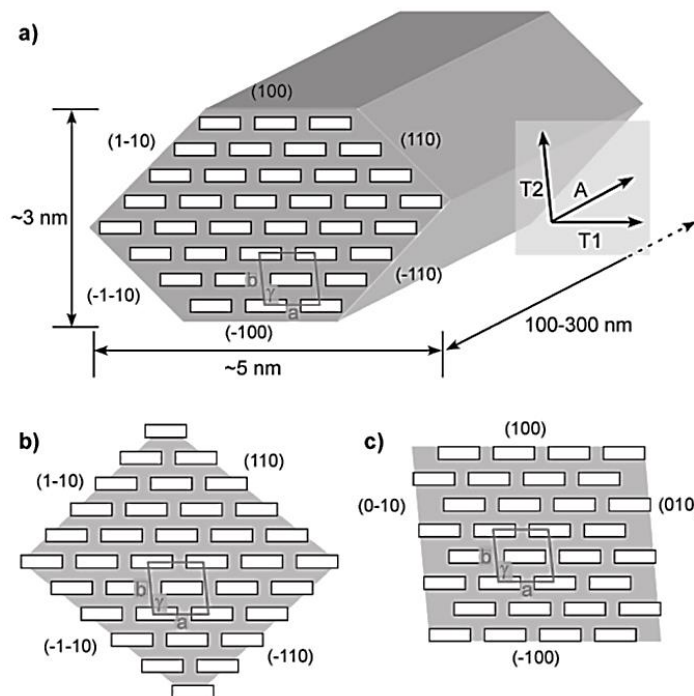
Figura 8 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de NCCs extraídas de: (a) madeira de coníferas; (b) madeira de folhosas; (c) pele do tomate; (d) semente da *Calotropis procera*; (e) óleo de palma; (f) algas vermelhas; (g) planta do mar; (h) tunicado; (i) celulose bacteriana.



Fonte: [17]

Os NCCs geralmente apresentam elevada razão de aspecto, na faixa de 5 a 50 e possuem diâmetro de 3-10 nm e comprimento de 50-500 nm. Os NCCs, assim como as NFCs, possuem uma reminiscência das regiões cristalinas dentro das fibrilas elementares do processo de biossíntese das fibras, formadas por 36 cadeias de celulose, dispostas em estrutura cristalina da celulose I_{β} (monoclínica), possuindo uma seção transversal possivelmente quadrada, com planos $(1\bar{1}0)$ e (110) nas superfícies [32, 36, 54, 55], conforme mostrado na Figura 9.

Figura 9 - Representação esquemática de algumas possíveis secções transversais dos NCCs (a, b e c) mostrando o arranjo monoclinico de 36 cadeias de celulose (celulose I_β). As estruturas anisotrópicas da celulose I nas direções axial e transversal são denominadas de A, T1 e T2, respectivamente.



Fonte: ^[55]

Conforme mostrado na Figura 9, há algumas possibilidades de representação da seção transversal dos nanocristais de celulose. Na Figura 9 (a) foi mostrada a representação da seção transversal proposta por Ding Himmel ^[56], a qual possui as 36 cadeias de celulose ligadas por ligações de hidrogênio e forças de van der Waals formando seção hexagonal. Este modelo, segundo o estudo, foi obtido por meio de mapeamento de imagens utilizando-se microscopia de transmissão de alta resolução e microscopia de força atômica. Outros dois modelos de seção transversal quadrática [Figuras 9 (b) e (c)] são frequentemente reportados na literatura ^[36, 55]. A seção transversal dos nanocristais pode variar de acordo com a fonte de celulose utilizada, podendo apresentar outras representações de seções. Como por exemplo, o estudo realizado por Tokoh e colaboradores ^[57] apresentou uma seção transversal retangular para a celulose extraída de bactéria (*acetobacter xylinum*).

A seguir, será apresentado o processo de extração da nanocelulose, destacando-se o processo da hidrólise ácida.

2.4. Obtenção dos nanocelulose

A extração da nanocelulose a partir de fontes naturais, em geral, ocorre em duas fases. A primeira fase consiste num pré-tratamento de purificação e homogeneização da matéria-prima. Em particular, este procedimento depende da fonte de celulose utilizada e, em menor grau, da morfologia desejada para as partículas de celulose a serem obtidas. Os pré-tratamentos para a madeira e plantas envolvem a remoção parcial ou completa de partes da matriz (hemicelulose, lignina, entre outras), e do isolamento total das fibras individuais [32, 36].

O tratamento de purificação pode ser realizado por meio de um tratamento alcalino com hidróxido de sódio (NaOH), chamado de mercerização, ou com hidróxido de potássio (KOH), seguido por uma etapa de branqueamento utilizando solução tampão de acetato de sódio (solução de NaOH e ácido acético glacial) e clorito de sódio (NaClO₂) [30, 58, 59]. A extração alcalina é realizada para solubilizar a maioria das pectinas e hemicelulose. Embora existam vários métodos de branqueamento na indústria da madeira, o branqueamento de fibras naturais é tipicamente realizado com o processo de NaClO₂ durante um período mais ou menos longo, dependendo da fonte de celulose. O branqueamento é realizado para quebrar compostos fenólicos ou moléculas com grupos cromóforos presentes na lignina e para remover os subprodutos desta ruptura [59].

As subseqüentes etapas de lavagem e branqueamento podem ser repetidas várias vezes para uma descoloração mais efetiva das fibras. A filtragem e lavagem com água destilada são realizadas entre cada passo. Após a remoção dos constituintes não celulósicos, tais como lignina, pectinas e hemicelulose, o material branqueado pode ser submetido aos processos de extração dos domínios cristalinos da estrutura celulósica [32, 59].

A realização desta etapa consiste no processo de ataque da parte amorfa, sem que a parte cristalina seja atacada, extraindo-se assim a nanocelulose. Tais partículas também podem variar de forma, e assim de nomenclatura, conforme o tipo de processo de isolamento utilizado. Os processos mais comumente encontrados na literatura são o mecânico, o enzimático e por hidrólise ácida [16, 17, 32, 36].

Os processos mecânicos, para a obtenção da nanocelulose, podem ser realizados por meio de homogeneizadores de alta pressão, moedores, refinadores ou mesmo por tratamentos de ultrassom de alta intensidade [32, 36, 60–62]. Em geral,

estes processos de produção de alto cisalhamento provocam clivagem transversal ao longo do eixo longitudinal da estrutura microfibrilar da celulose, resultando na extração de microfibras de celulose, as chamadas MFCs^[16, 32, 36, 63].

Entretanto, devido ao alto cisalhamento do processo, é comum a ocorrência de maiores danos mecânicos na celulose cristalina, em comparação a outros processos de obtenção^[32, 36, 61].

O processo enzimático é realizado por meio de enzimas da classe celulase, compostas por endoglucanases, exoglucanases e celobiohidrolases. A hidrólise enzimática, é mais específica que a hidrólise ácida e apresenta a vantagem de ser menos corrosiva do que os tratamentos químicos, não danificando as fases cristalinas da celulose e originando nanocelulose relativamente dispersa e de dimensões razoavelmente uniformes. Além disso, este tratamento possui a vantagem de não gerar resíduos químicos de alta periculosidade^[32, 33, 64–66].

Entretanto, este método possui um custo alto, o que inviabiliza sua utilização para a produção comercial e industrial^[32, 64, 65].

Como neste trabalho a nanocelulose foi extraída por meio da hidrólise ácida, no próximo tópico foi explicado com maiores detalhes este método.

2.4.1. Hidrólise ácida

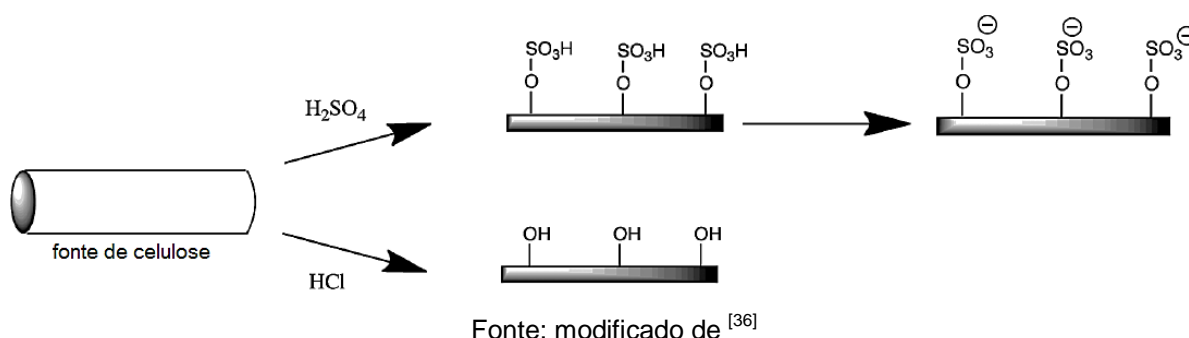
A ideia de empregar o processo de hidrólise ácida, para isolar NCCs das regiões desordenadas das redes de cadeias de celulose, foi iniciada por Nickerson e Habrle^[67] e confirmada por Rånby^[68], quando produziram suspensões coloidais de cristais de celulose^[17].

Hoje em dia, este processo é o mais utilizado para a separação de NCCs de fibras de celulose^[17, 69]. Neste método, uma dada concentração de ácido e água deionizada é misturada com a fonte de celulose. O procedimento envolve um processo de desestruturação induzido pelo ácido, durante o qual a hidrólise ácida envolve a difusão do ácido nas moléculas das microfibrilas de celulose. Isto resulta na clivagem das ligações glicosídicas das cadeias de celulose ao longo das fibrilas, nos domínios amorfos, levando assim à quebra da estrutura hierárquica dos conjuntos de fibrilas em NCCs^[17, 37, 70]. A hidrólise ácida resulta em uma rápida diminuição do grau de polimerização dos nanocristais de celulose. A diferença na

cinética de reação de hidrólise entre as regiões amorfas e as regiões cristalinas permite a clivagem seletiva de cadeias celulósicas [17, 59].

O ácido mais utilizado na reação de hidrólise da celulose é o ácido sulfúrico (H_2SO_4), seguido do ácido clorídrico (HCl) [17]. A preferência pela utilização do ácido sulfúrico para o preparo dos NCCs é devido à obtenção de uma suspensão mais estável do que o preparo com outros ácidos. Isto porque os NCCs preparados com HCl apresentam grupos hidroxilas na superfície, os quais podem formar ligações de hidrogênio entre as partículas, causando a aglomeração entre elas. Já os preparados com H_2SO_4 apresentam uma superfície ligada a grupos sulfonados, que formam uma superfície com carga negativa, causando repulsão entre as partículas. Na Figura 10 é mostrado, esquematicamente, como os grupos sulfonados e hidroxilas se ligam nos NCCs, após a hidrólise ácida [32, 36, 71, 72].

Figura 10 - Representação esquemática dos grupos ligados à nanocelulose após a hidrólise ácida com ácido sulfúrico e com ácido clorídrico.



Estes grupos sulfonados presentes na superfície dos NCCs são ésteres de sulfato, e são ligados durante a hidrólise com ácido sulfúrico por meio da reação de esterificação (sulfatação) entre as hidroxilas da superfície da molécula de celulose e o H_2SO_4 , utilizando outra molécula de H_2SO_4 como agente de condensação. Os NCCs hidrolisados por H_2SO_4 são altamente carregados negativamente e formam uma suspensão coloidal aquosa bem dispersa, com alta estabilidade dos NCCs em água e outros solventes polares. A quantidade de carga de superfície dos grupos sulfatos nos nanocristais pode ser controlada por meio do tempo e temperatura na qual ocorre a hidrólise [17, 35].

Inúmeros trabalhos analisaram o efeito das condições de reação nas propriedades físico-químicas, térmicas e mecânicas dos NCCs. A temperatura e o tempo do procedimento de hidrólise, a natureza e a concentração de ácido, bem

como a relação fibra-ácido, desempenham um papel importante no tamanho das partículas, na morfologia, na cristalinidade, na estabilidade térmica e nas propriedades mecânicas dos NCCs [17, 73, 74]. Foi relatado que, um maior tempo de hidrólise, bem como o aumento da razão ácido/fibra, resulta na redução das dimensões dos nanocristais [17, 71].

No final do processo de hidrólise, a mistura é submetida a uma série de etapas de centrifugação e lavagem, seguida de diálise com água deionizada para eliminar o ácido residual e os sais neutralizados. Para se obter uma suspensão mais homogênea de NCCs em meio aquoso, geralmente é aplicado o tratamento de ultrassonificação [30, 73, 74].

Por fim, a solução neutralizada pode passar pelo processo de secagem, caso necessário. A literatura [16, 34, 36] mostra que, na maioria das vezes, esta etapa pode ser realizada pelo processo de liofilização, pois por meio da secagem por sublimação é possível que a estrutura da celulose não seja danificada [32, 75]. Entretanto, a secagem pode ocasionar a aglomeração das partículas, tornando-se, muitas vezes, uma etapa a ser evitada para aplicações dos NCCs em nanocompósitos [34].

2.5. Propriedades da nanocelulose

Serão apresentadas, a seguir, as diferentes propriedades da nanocelulose, e em especial, dos nanocristais de celulose e as principais técnicas utilizadas para caracterizá-los.

2.5.1. Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas intrínsecas dos nanocristais de celulose são parâmetros importantes para se avaliar a capacidade de reforço na aplicação de compósitos. Há uma compreensão restrita das propriedades mecânicas da nanocelulose isolada. As dimensões nanométricas das partículas combinado com as técnicas de metrologia limitadas, disponíveis para a caracterização destes materiais orgânicos, ao longo de vários eixos, faz com que a medição quantitativa das propriedades mecânicas seja extremamente desafiadora. Além disso, diversos fatores podem contribuir para uma larga distribuição entre os valores de

propriedades mecânicas relatados na literatura, como a estrutura cristalina das partículas, a porcentagem de cristalinidade, os defeitos e os métodos utilizados na medição [32, 36, 55].

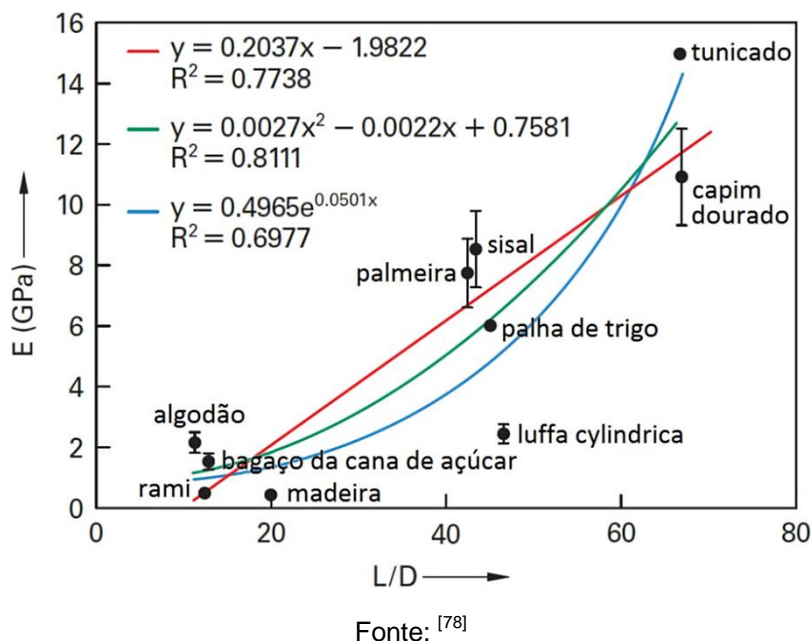
Por meio de uma combinação de técnicas como microscopia de força atômica, espectroscopia Raman e difração de raios X é possível se medir o módulo de elasticidade dessas nanopartículas individualmente. De modo geral, os nanocristais de celulose possuem os maiores valores de módulo de elasticidade quando comparados aos outros tipos de nanocelulose, podendo chegar até 145 GPa. Tais valores são superiores aos apresentados por ligas de aço e fibra de vidro, e semelhantes aos das fibras de carbono e Kevlar[®], com a vantagem de possuírem baixa densidade e serem extraídos de fontes renováveis [36, 37, 55].

As propriedades mecânicas excepcionais dos nanocompósitos de polímeros reforçados com nanocristais de celulose podem ser bem compreendidas a partir da formação de uma rede contínua de nanopartículas ao longo da matriz polimérica. A formação desta rede rígida, resultante de fortes interações entre os nanocristais, é regida por um mecanismo de percolação, assim como será discutido no item 2.4. Nesta abordagem, um parâmetro importante é o módulo da nanocelulose em estado de percolação, que é claramente diferente dos nanocristais individuais. O módulo de elasticidade pode ser considerado semelhante, em princípio, ao de uma folha de papel, no qual as forças de ligação de hidrogênio entre as cadeias de celulose determinam a base da sua rigidez. Entretanto, devido ao efeito das dimensões nanométricas das partículas e de sua alta cristalinidade, são esperadas interações mais fortes. Este módulo pode ser determinado experimentalmente a partir de testes de tração realizados em filmes preparados por evaporação de água de uma suspensão de nanocristais [59]. Foi reportado na literatura alguns dados sobre o comportamento mecânico de filmes de NCCs. Para os NCCs extraídos do tunicado [76] e da palha de trigo [77], por exemplo, o módulo de elasticidade foi de cerca de 15 GPa e 6 GPa, respectivamente [59].

A capacidade de reforço dos nanocristais de celulose está relacionada à razão de aspecto dessas nanopartículas. Foi reportada [78] uma avaliação comparativa de nanocristais de celulose de diferentes fontes e o impacto das dimensões dos NCCs nas propriedades mecânicas específicas da rede de percolação. Na Figura 11 são mostrados os módulos de elasticidade (E) de filmes de

NCCs extraídos de diferentes fontes de celulose, em função da razão de aspecto ^[59, 78].

Figura 11 - Evolução do módulo de elasticidade de filmes de NCCs determinado a partir de testes de tração em função da razão de aspecto (L/D) dos NCCs extraídos de diferentes fontes de celulose.



Razões de aspecto mais altas resultam em maior rigidez dos filmes, podendo chegar até 15 GPa para NCCs extraídos do tunicado. Provavelmente, tal comportamento pode estar relacionado a maiores interações (ligações de hidrogênio) entre as nanopartículas de alta razão de aspecto. No entanto, vale ressaltar que outros fatores estão controlando as propriedades mecânicas, dentre as quais a porosidade e a densidade dos filmes. O módulo de elasticidade medido para os filmes deve ser uma função do módulo dos NCCs individuais, da força das ligações entre as partículas, bem como da área de superfície ligada. ^[59, 78]

Vale ressaltar que a produção de filmes por meio da suspensão de NCCs garante que os nanocristais estejam em contato após a evaporação da água, mas tais contatos podem ser menos evidentes após a dispersão dos NCCs em uma matriz polimérica. No entanto, esses tipos de análises fornecem uma indicação das interações entre os NCCs e da capacidade de reforço dos nanocristais de celulose em uma matriz polimérica ^[59, 78].

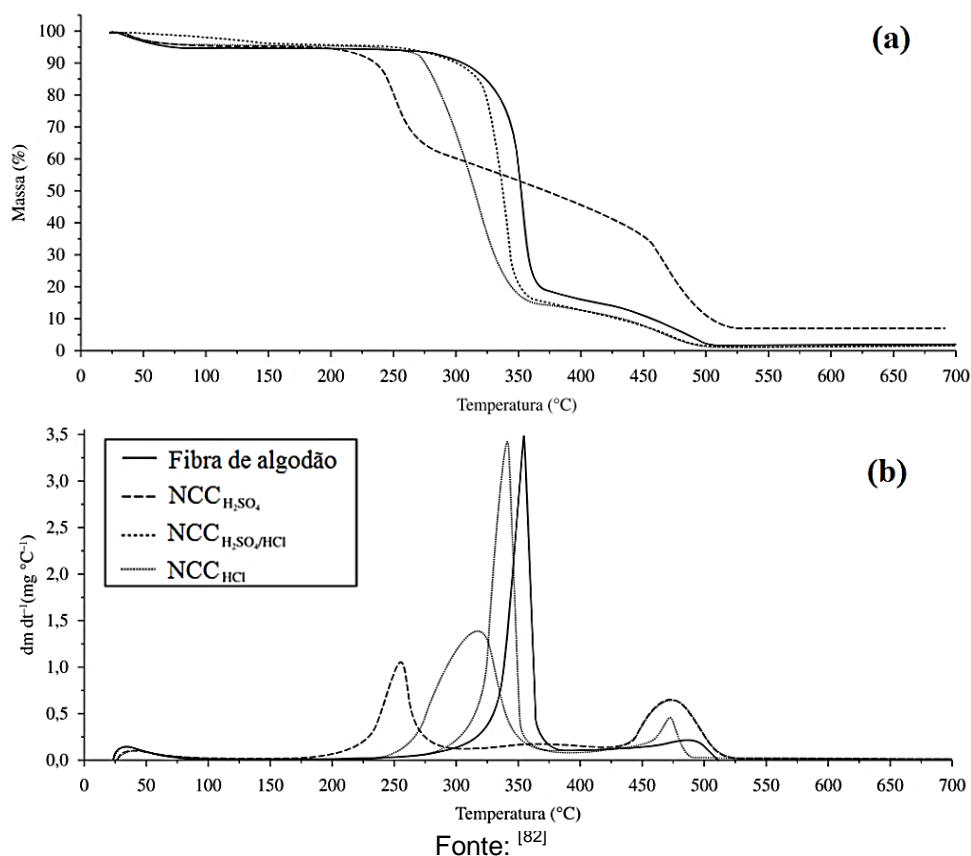
2.5.2. Propriedades térmicas

As propriedades térmicas dos materiais são importantes para se definir os parâmetros de processamento e para algumas aplicações práticas. As principais características térmicas da nanocelulose, assim como às de todos materiais poliméricos, são a temperatura de transição vítrea, ponto de fusão, coeficiente de expansão térmica e estabilidade térmica [79].

O início da degradação térmica da nanocelulose é obtido pela análise termogravimétrica (TGA), obtendo-se as curvas de TGA, que são apresentadas em porcentagem de massa em função da temperatura, sob taxa de aquecimento controlada. Normalmente, o início da degradação térmica dos nanocelulose ocorre entre 200-300 °C, dependendo da velocidade de aquecimento, do tipo de partícula, e do tipo de modificação de superfície [32, 36, 79–81].

Na Figura 12 são mostradas curvas de TGA e as derivadas das curvas (DTG) características dos nanocristais de celulose (NCCs), extraídos da fibra de algodão por hidrólise ácida com ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido clorídrico (HCl) [82].

Figura 12 - Curvas (a) TGA e (b) DTG da fibra de algodão e das nanofibras em ar sintético



Fonte: [82]

De acordo com as curvas de TGA e DTG, pode-se observar que os NCCs obtidos com H_2SO_4 iniciam a degradação em temperatura inferior às das demais amostras. Conforme a literatura ^[82–85], isto pode ser devido à introdução dos grupos sulfatos, que podem exercer um efeito catalítico nas reações de degradação térmica dos NCCs. Pelas curvas mostradas, a degradação térmica da fibra de algodão, a qual envolve reações de despolimerização, desidratação e decomposição das unidades glicosídicas no intervalo entre 320-400 °C, é manifestada como o único evento principal, gerando um único pico na curva de DTG bastante definido e estreito. O mesmo é válido para os NCCs extraídos com ácido clorídrico (HCl), ocorrendo uma antecipação da temperatura inicial de degradação em relação à fibra de origem, devido ao possível dano que o processo de hidrólise ácida pode causar na estrutura da celulose ^[82, 84].

Para os NCCs obtidos com H_2SO_4 é possível visualizar vários eventos entre 200-425 °C, indicando diferentes níveis de sulfatação dos nanocristais de celulose. O pico entre 250-275 °C está relacionado aos nanocristais com maior índice de sulfatação e na região de temperatura entre 275-400 °C ocorre a degradação da celulose não sulfatada e/ou de regiões que não tiveram contato direto com o ácido ^[82, 84, 85].

De fato, os nanocristais de celulose obtidos com H_2SO_4 são termicamente mais instáveis que as fibras e os NCCs obtidos por outros ácidos, resultando num problema para a aplicação desses NCCs como reforço em matrizes poliméricas, já que estes, ao serem adicionados em equipamentos de processamento de polímeros fundidos, poderiam degradar, antes mesmo dos materiais serem completamente misturados ^[16, 32, 36]. Diversos estudos ^[83–86] explicam que essa degradação dos NCCs está associada aos grupos sulfatos presentes na superfície das partículas, que podem atuar como catalizadores da degradação térmica da NC.

Devido a esta preocupação, estudos ^[17, 32, 82, 83] utilizando outros ácidos para hidrólise foram reportados. Além do HCl, o ácido fosfórico pode ser utilizado para a obtenção dos NCCs, gerando NCCs com alta estabilidade térmica. Entretanto, ao avaliar a dispersão dos nanocristais, a hidrólise com H_2SO_4 gera suspensões aquosas de NCCs mais estáveis, devido à introdução dos grupos sulfatos à superfície das partículas, criando uma superfície carregada negativamente, como já discutido no tópico 2.4.1.

Outra propriedade térmica importante da nanocelulose é o coeficiente de expansão térmica, que pode ser obtido por técnicas termomecânicas. De acordo com a literatura ^[80, 87], o coeficiente de expansão térmica é estimado em aproximadamente $0,1 \text{ ppm K}^{-1}$, o qual é dez vezes inferior ao da maioria dos metais e cerâmicas, e é semelhante aos de outras fibras anisotrópicas de alto módulo, tais como fibras de carbono ^[32, 36].

Todas as propriedades citadas neste e nos itens anteriores correspondem ao conjunto de interesses que fazem com que a nanocelulose seja exhaustivamente estudada para aplicação em nanocompósitos de matriz polimérica.

3. MATERIAIS E MÉTODOS (CAPÍTULO I)

3.1. Materiais

A fibra de juta bruta cardada foi fornecida pela empresa Castanhal Companhia Têxtil, conforme fotografia mostrada na Figura 13.

Figura 13 – Fotografia da fibra de juta cardada fornecida pela empresa Castanhal.



Fonte: <<http://www.castanhal.com.br/Galeria-Juta-Cardada.html>>

O clorito de sódio em pó (80% de pureza) foi adquirido da empresa Asher Produtos Químicos Ltda. Os demais reagentes foram adquiridos em empresas de produtos para laboratórios, e utilizados como recebidos. O ácido sulfúrico e ácido ortofosfórico foram adquiridos com pureza de 98% e 85%, respectivamente. O hidróxido de sódio foi fornecido em micropérolas a 100% de pureza.

3.2. Procedimento Experimental

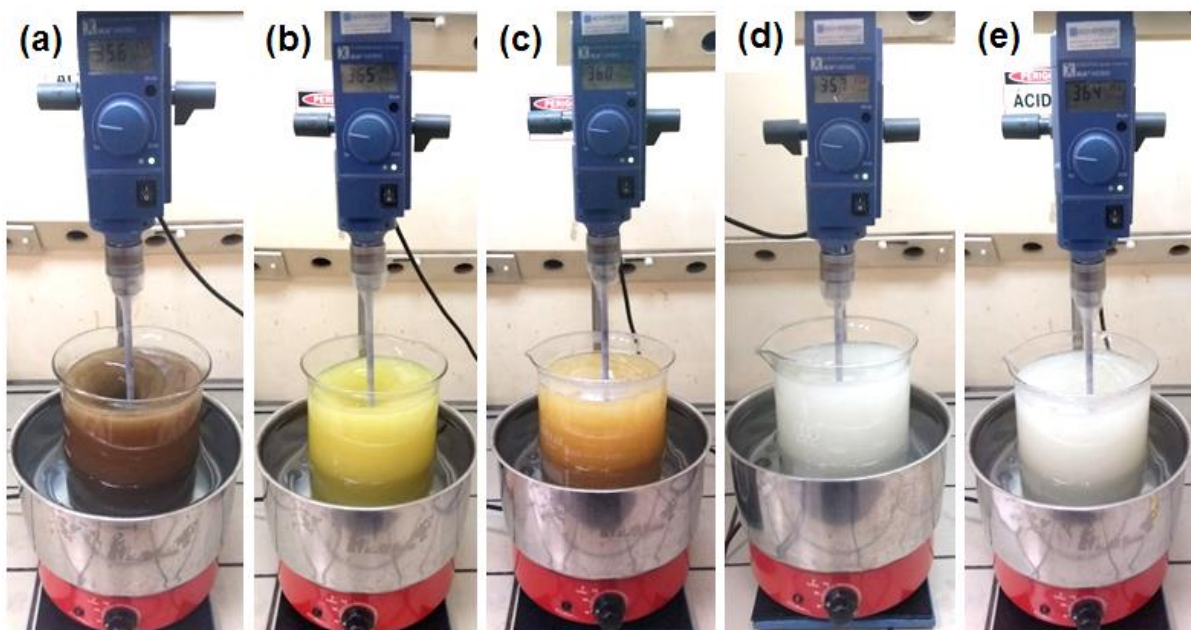
Os procedimentos realizados neste trabalho para obtenção da fibra de juta branqueada e da nanocelulose, bem como suas caracterizações, são descritos nos subitens a seguir.

3.2.1. Branqueamento da fibra de juta

Primeiramente, as fibras de juta foram moídas por meio do moinho de facas com abertura de peneira de 0,5 mm. Posteriormente, as fibras moídas foram lavadas com água deionizada a 70 °C por três horas. O procedimento de branqueamento das fibras foi baseado na norma TAPPI T 19-54 wd, descrita por Trindade, W. G ^[94]. Foram adicionadas 30 g de fibras lavadas e secas em 2 L de água deionizada. Esta etapa de lavagem em água foi mostrada na Figura 14 (a). Logo após, foram adicionados 10 mL de ácido acético glacial e 25 g de clorito de sódio (NaClO₂), e a mistura foi mantida sob agitação, a 70 °C, por uma hora. Após este período, foram novamente adicionados 10 mL de ácido acético glacial e 25 g de NaClO₂. Após uma hora, foi repetido o procedimento de adição de ácido acético glacial e NaClO₂. A mistura foi mantida sob agitação e aquecimento por mais 3 horas, sendo o tempo total de reação de 5 horas. Esta etapa de branqueamento foi mostrada na Figura 14 (b).

Após o procedimento de branqueamento, a mistura foi resfriada, filtrada e lavada com cerca de 100 mL de acetona, e em seguida com água deionizada em abundância. Em seguida as fibras passaram por um tratamento alcalino ^[95], para a retirada de resíduos ácidos. Para isto, as fibras foram mergulhadas em solução de NaOH a 2% (m/m) e mantidas sob agitação a 80 °C por 40 minutos, repetindo-se este processo por mais duas vezes, filtrando-se e lavando-se as fibras tratadas a cada intervalo. Estas três etapas do processo de tratamento alcalino foram mostradas nas Figuras 14 (c), (d) e (e), respectivamente. Em seguida, as amostras foram filtradas até que o filtrado estivesse com pH próximo da água. Para o futuro processo de obtenção da nanocelulose e para as análises de caracterização, as fibras tratadas foram secas em estufa a vácuo a 55 °C por 48 horas e moídas novamente em moinho de facas. Para a posterior preparação dos compósitos de borracha natural com fibras de juta branqueadas, estas foram mantidas úmidas após a última filtragem e a massa média de fibra seca foi calculada por meio de três alíquotas.

Figura 14 – Fotografias durante: a retirada de extrativos em água das fibras de juta (a); o branqueamento das fibras de juta (b); as três sucessivas etapas de tratamento alcalino das fibras de juta (c, d, e).



3.2.2. Obtenção dos nanocristais de celulose (NCCs)

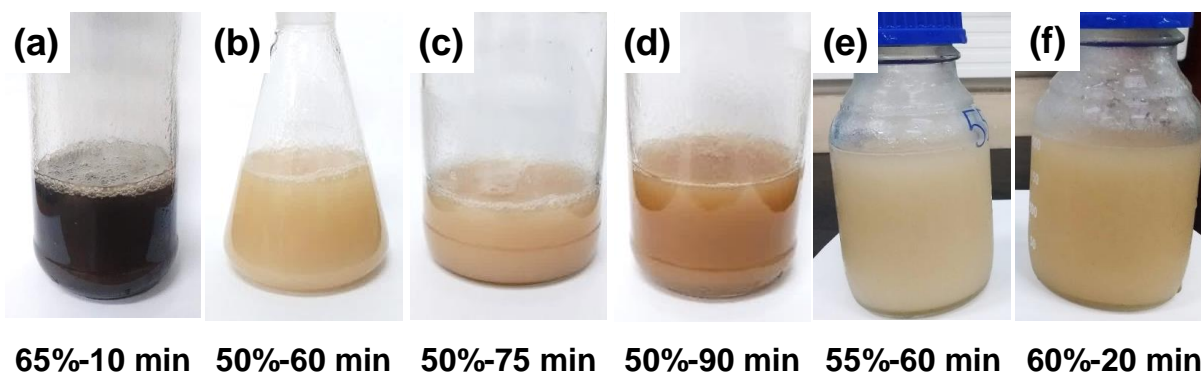
Os NCCs foram extraídos a partir da fibra de juta branqueada. Para isso, foram utilizados dois métodos diferentes, um realizando-se hidrólise ácida com ácido sulfúrico (Método I) e outro utilizando-se ácido fosfórico (Método II). Para o Método I fizeram-se necessários alguns testes variando-se a concentração de ácido sulfúrico e tempo de reação, a fim de se encontrar os parâmetros adequados para a obtenção dos NCCs. No Método II não foi realizada nenhuma variação nos parâmetros da reação de hidrólise, visto que o ácido fosfórico tem caráter fraco e o controle da reação é facilitado.

3.2.2.1. Método I – Hidrólise com ácido sulfúrico

A obtenção dos nanocristais de celulose foi realizada por hidrólise ácida com ácido sulfúrico, utilizando o método descrito por Dong ^[74] e Bondeson ^[73], com algumas modificações. Cerca de 10 g de fibras tratadas e secas foram submetidas à hidrólise ácida sob diferentes concentrações de H_2SO_4 , a fim de se verificar os melhores parâmetros de reação, tornando o processo mais eficiente. Assim, foi realizada a hidrólise com as concentrações de 50%, 55%, 60% e 65% (m/m) de

H₂SO₄, na proporção de 1:20 (g/mL), em relação à massa de fibra e o volume de ácido. Os tempos de reação foram determinados de acordo com o aspecto da suspensão (cor e viscosidade), conforme descrito na literatura [74]. A reação utilizando-se 65% de ácido sulfúrico foi realizada por 10 minutos, e foi constatada a degradação das fibras, evidenciada pela coloração marrom escuro, conforme mostrado na Figura 15 (a). Para a concentração de 50% de ácido, foi realizada a reação com os tempos de 60, 75 e 90 minutos, a fim de se estabelecer a melhor condição de hidrólise, determinada após a etapa de caracterização. As dispersões resultantes destas reações foram mostradas na Figura 15 (b), (c) e (d), respectivamente. Outros dois experimentos com 55% e 60% de ácido sulfúrico foram realizados, com o objetivo de encontrar a maior concentração de ácido possível para a hidrólise das fibras de juta, sem que houvesse a degradação das mesmas. O tempo necessário para estas reações foram de 60 e 20 minutos, e estas foram mostradas nas Figuras 15 (e) e (f), respectivamente. As reações foram realizadas à temperatura constante de 50 °C, utilizando-se um banho termostático e agitação mecânica constante de aproximadamente 300 rpm.

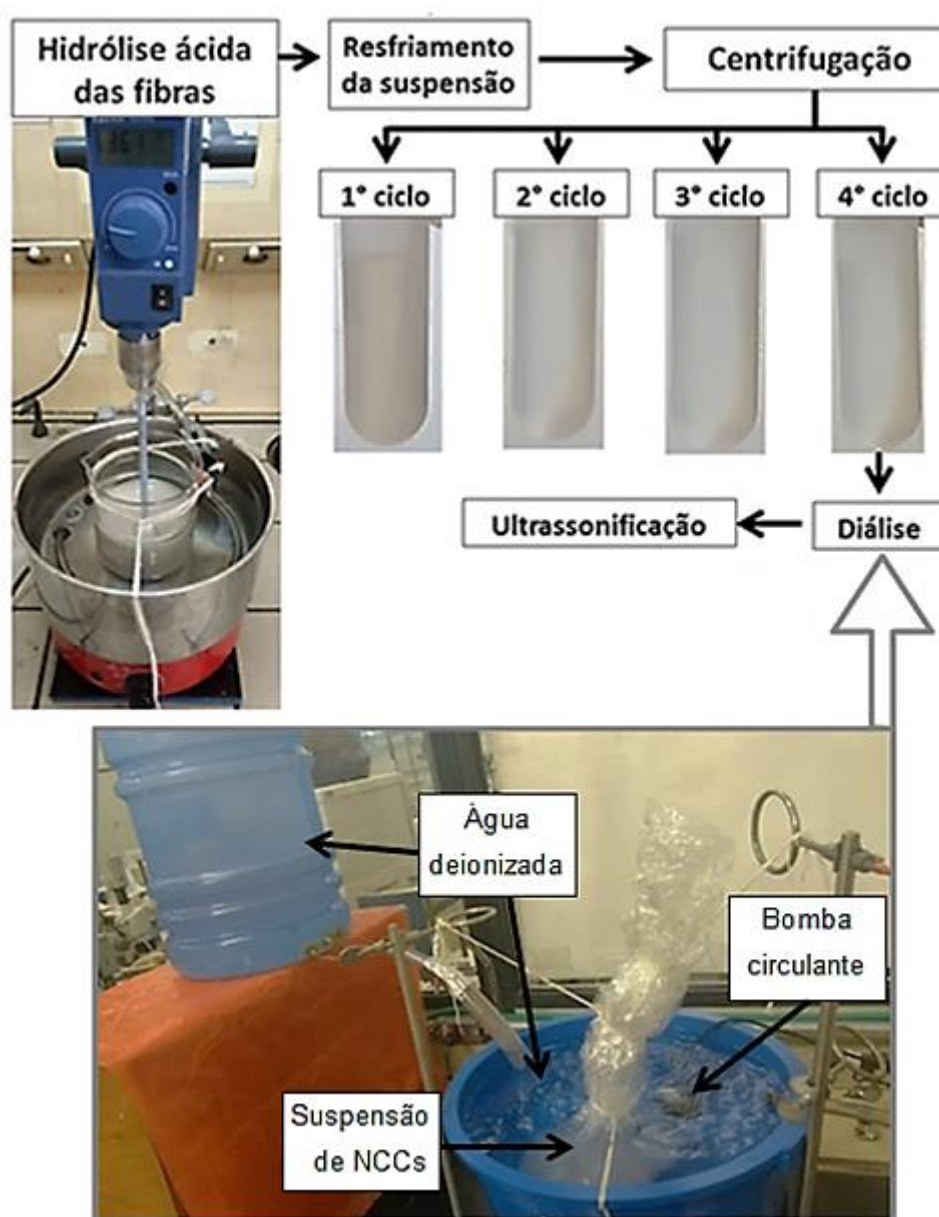
Figura 15 - Dispersões resultantes das reações de hidrólise ácida com ácido sulfúrico, realizadas por diferentes parâmetros.



Após o fim do procedimento de hidrólise, a dispersão resultante foi resfriada adicionando-se cubos de gelo de água deionizada, e em seguida submergindo-as em banho de gelo. A neutralização da dispersão foi realizada por meio de quatro ciclos de centrifugação a 15000 rpm, a 10 °C, por 10 minutos no primeiro ciclo e 5 minutos nos restantes, desprezando-se o sobrenadante e adicionando-se água deionizada. Logo após, a dispersão resultante foi submetida à diálise, utilizando-se membrana de celulose semipermeável na qual foi transferida a dispersão, que por

sua vez foi posta em contato com água deionizada em recipiente amplo, permitindo a troca iônica da dispersão com água, por cerca de 10 dias. A troca da água deionizada do recipiente foi realizada uma vez ao dia, além de uma fina e constante corrente de água deionizada que foi mantida por todo o período da diálise, até que as dispersões apresentassem pH na faixa de 5-7. Em seguida, a dispersão enfim neutralizada, foi submetida à ponteira de ultrassonificação de 450 W de potência por 30 minutos. Este processo de obtenção dos NCCs foi mostrado na Figura 16.

Figura 16 – Representação esquemática do processo de obtenção de dispersões de NCCs, mostrando em detalhe o aparato montado para realização da diálise



As diferentes dispersões de NCCs obtidas foram designadas com a seguinte nomenclatura:

- NCCs-50%-60 min – dispersões de NCCs obtidas com H_2SO_4 a 50% (m/m), pelo tempo de hidrólise de 60 minutos;
- NCCs-50%-75 min – dispersões de NCCs obtidas com H_2SO_4 a 50% (m/m), pelo tempo de hidrólise de 75 minutos;
- NCCs-50%-90 min – dispersões de NCCs obtidas com H_2SO_4 a 50% (m/m), pelo tempo de hidrólise de 90 minutos;
- NCCs-55%-60 min – dispersões de NCCs obtidas com H_2SO_4 a 55% (m/m), pelo tempo de hidrólise de 60 minutos;
- NCCs-60%-20 min – dispersões de NCCs obtidas com H_2SO_4 a 60% (m/m), pelo tempo de hidrólise de 20 minutos;

Parte das dispersões foi armazenada na geladeira e parte foi seca em estufa a vácuo por 48 h, a 55 °C, e em seguidas moídas em moinho de alta energia, para serem avaliadas em algumas das análises de caracterização.

3.2.2.2. Método II – Hidrólise com ácido ortofosfórico

A obtenção dos nanocristais de celulose pelo Método II foi realizada por hidrólise ácida utilizando-se ácido ortofosfórico (H_3PO_4), conforme procedimento descrito por Espinosa ^[83], com algumas modificações. Para este procedimento, utilizou-se novamente a fibra de juta branqueada, e ácido ortofosfórico a 10,5 M na proporção de 1:25 (g/mL), em relação à massa de fibra e o volume de ácido. A fibra e a quantidade de água necessária para diluição do ácido foram misturados com o auxílio de um misturador triturador, e em seguida a quantidade suficiente de H_3PO_4 a 85% foi lentamente adicionada, com a mistura em banho de gelo. Logo após, a mistura foi submetida à agitação mecânica constante, por 70 minutos à temperatura de 100 °C, utilizando-se um banho termostático com glicerina. Após o fim do procedimento, a solução resultante foi resfriada em banho de gelo e diluída em 3 vezes, com água deionizada. A dispersão resultante foi mostrada na Figura 17.

Figura 17 – Suspensão resultante da hidrólise ácida da fibra de juta branqueada com ácido ortofosfórico.



A neutralização da dispersão foi realizada por meio de quatro centrifugações a 15000 rpm, a 10 °C, por 10 minutos no primeiro ciclo e 5 minutos nos restantes, desprezando-se o sobrenadante e adicionando-se água deionizada. Logo após, a solução resultante foi submetida à diálise utilizando-se membrana de celulose semipermeável, permitindo a troca iônica das dispersões com água deionizada, por cerca de 10 dias, conforme já descrito no Método I, até que a dispersão apresentasse pH na faixa de 5-7. Em seguida, a dispersão enfim neutralizada, foi submetida à ponteira de ultrassonificação de 450 W de potência por 30 minutos. As amostras obtidas foram chamadas de NCCs-HPO.

3.2.3. Caracterização das fibras de juta brutas, tratadas e dos nanocristais de celulose

As técnicas de caracterização das fibras de juta brutas, branqueadas e dos nanocristais de celulose utilizadas neste trabalho são descritas nos itens a seguir.

3.2.3.1. Composição química das fibras de juta brutas e tratadas

As análises químicas para se determinar a composição das fibras de juta brutas e branqueadas foram realizadas no Laboratório de Celulose e Papel do SENAI de Telêmaco Borba (PR). Foram determinados os teores de umidade, extrativos em água, extrativos em mistura de álcool-tolueno, lignina solúvel, lignina insolúvel, teor de cinzas, e teores de celulose alfa, beta e gama, seguindo-se as

normas listadas na Tabela 3. O teor de holocelulose foi obtido somando-se os teores de alfa, beta e gama.

Tabela 3 – Normas utilizadas para a determinação da composição química das fibras de juta.

Análise	Norma Utilizada
Umidade da polpa	NBR14530
Extrativos em água fria - Solubilidade em água fria	TAPPI T – 207
Determinação de extrativos em álcool-tolueno	ABNT NBR 14853:2010
Teor de cinzas	TAPPI T – 211
Determinação de lignina solúvel e insolúvel em ácido	ABNT NBR 7989:2010
Determinação de celuloses alfa, beta e gama	NBR 14032:1998

3.2.3.2. Difração de raios X (DRX)

As análises de difração de raios X (DRX) para as amostras de fibras brutas, tratadas e as amostras de nanocelulose foram realizadas por meio da metodologia do pó, em um difratômetro marca Rigaku, modelo Miniflex, utilizando-se radiação $K\alpha$ de Cu (comprimento de onda de 1,544 Å). O ângulo de varredura utilizado está compreendido entre 2θ de 5 a 40°, com taxa de 0,02° e tempo de contagem de 2,5 s.

O índice de cristalinidade (I_c) das amostras de fibras e NCCs foi estimado de acordo com o método de subtração do halo amorfo [96, 97]. Por meio deste método, foi criada uma linha base nas curvas de modo a subtrair o espectro amorfo, utilizando o *software* Origin Pro 8.0. Assim, o I_c é calculado por meio da razão entre a área da região cristalina, somando-se as áreas de cada pico, e a área total, conforme apresentado na Equação 1.

$$I_c \% = \frac{A_c}{A_t} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Em que 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. Para o cálculo das áreas, os picos remanescentes das curvas DRX foram desconsiderados.

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

As amostras de fibras brutas, tratadas e NCCs foram analisadas por espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho, utilizando um equipamento marca *PerkinElmer* modelo *Spectrum 100 FT*, com ajuste de 64 pontos de 4000 a 650 cm^{-1} . As amostras em pó foram analisadas por ATR no modo de transmitância.

3.2.3.4. Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas das fibras brutas, tratadas e NCCs foram realizadas utilizando-se um equipamento marca *TA Instruments*, modelo Q500. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 950 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 60 mL/min. Foram utilizadas cerca de 10 mg por amostra, utilizando-se um cadinho de alumina como referência, e as análises foram realizadas ao menos em duplicata.

3.2.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura com emissão de campo (MEV-FEG) das fibras de juta brutas e tratadas

As amostras de fibras brutas e tratadas foram analisadas morfologicamente em microscópio eletrônico de varredura com canhão de efeito de campo (MEV-FEG), da marca FEI, modelo *Inspect F50*, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP. As imagens foram coletadas com aumento de até 2500 vezes e voltagem de aceleração de 15 kV. As amostras de fibras foram recobertas com fina camada de ouro.

3.2.3.6. Microscopia de Força Atômica dos NCCs

A microscopia de força atômica das amostras de NCCs foi realizada no equipamento FlexAFM da NanoSurf, disponível no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), localizado em Campinas. O ensaio foi realizado

utilizando-se o modo de *Peak Force*. As dispersões de NCCs foram diluídas a 0,1 mg/mL e gotejadas em substrato de mica previamente clivada de 5 x 5 mm.

3.2.3.7. Análise quantitativa das imagens obtidas por MFA

Os valores do diâmetro (d), comprimento (L) e razão de aspecto (RA) das diferentes amostras de NCCs foram medidos por meio das imagens topográficas obtidas por MFA, por meio do software Gwyddion. Foram utilizadas cerca de 5 micrografias para cada amostra, realizando-se até 40 medições para cada amostra de NC, calculando-se a média aritmética para cada parâmetro, juntamente com seu desvio padrão.

3.2.3.8. Potencial zeta

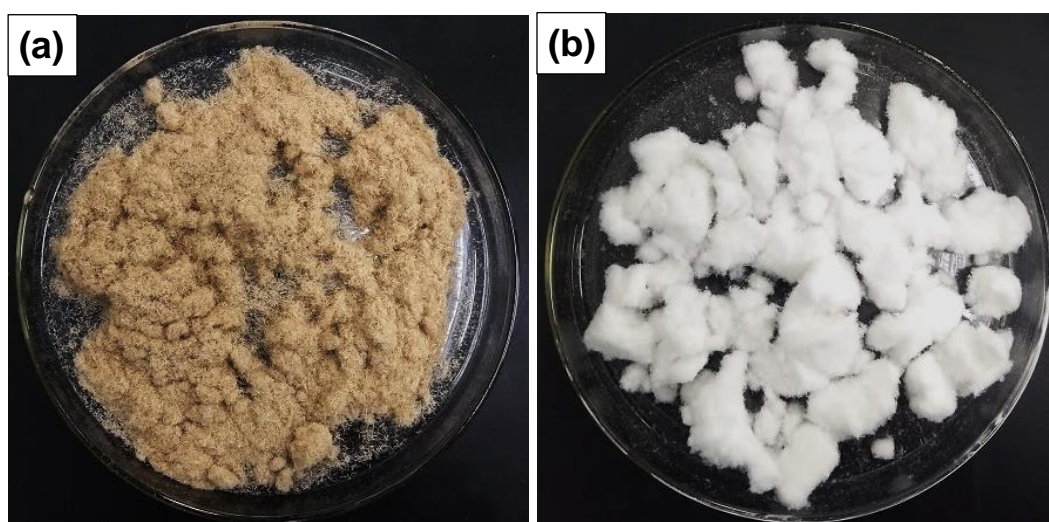
O potencial zeta das dispersões de NCCs foi medido com a finalidade de se analisar a carga da superfície das partículas. Para isso, foi utilizado um equipamento de dispersão de luz dinâmica da *Antoon Paar*, modelo *Litesizer 500*, utilizando voltagem máxima de 200 V. As suspensões de NCCs foram diluídas a 5 mg/mL e cada amostra foi medida em duplicata.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO (CAPÍTULO I)

4.1. Branqueamento da fibra de juta

Na Figura 18, são mostradas as fotografias das fibras de juta antes e após o processo de branqueamento.

Figura 18 - (a): Fibras de juta brutas moídas e (b): fibras de juta após branqueamento.



Assim como esperado, após o procedimento de branqueamento as fibras de juta obtidas apresentaram coloração branca. A mudança de coloração, de marrom para branco, após o tratamento das fibras indica, principalmente, a redução dos teores de lignina contidos nas fibras brutas ^[63]. Para mensurar a quantidade deste e outros compostos presentes nas fibras antes e depois do tratamento, foram realizados testes químicos previstos em normas, os quais serão reportados a seguir.

4.2. Caracterização das fibras de juta brutas e branqueadas

Os resultados das análises de caracterização para as fibras de juta brutas e branqueadas são apresentados nos subitens seguintes.

4.2.1. Composição química das fibras de juta brutas e tratadas

Na Tabela 4, é apresentada a composição química das fibras de juta brutas e branqueadas.

Tabela 4 – Caracterização química das fibras de juta brutas e das fibras branqueadas.

Componentes	Fibras de juta brutas	Fibras de juta branqueadas
Umidade (% m/m)	6,47 ± 0,03	3,62 ± 0,09
Extrativos em água (% m/m)	3,2 ± 0,2	2,3 ± 0,2
Extrativos em álcool-tolueno (% m/m)	7,1 ± 0,3	1,3 ± 0,1
Lignina solúvel (% m/m)	4,27 ± 0,19	0,79 ± 0,02
Lignina insolúvel (% m/m)	9,62 ± 0,09	0,43 ± 0,06
Teor de cinzas a 550°C (% m/m)	1,19 ± 0,01	0,56 ± 0,03
Teor de cinzas a 950 °C (% m/m)	1,01 ± 0,03	0,27 ± 0,05
Alfa celulose (% m/m)	56,5 ± 0,3	74,5 ± 0,2
Beta celulose (% m/m)	0,87 ± 0,03	3,37 ± 0,08
Gama celulose (Hemicelulose) (% m/m)	17,3 ± 0,4	16,8 ± 0,6
Holocelulose (% m/m)	74,67	94,67

Como apresentado na Tabela 4, houve uma diminuição de 3,2% para 2,3% dos teores de extrativos em água das fibras de juta brutas e após branqueamento. Esta diminuição era esperada devido à realização de lavagem com água, realizada previamente à etapa de branqueamento das fibras, que pode ter sido capaz de retirar parcialmente os componentes solúveis em água das fibras após o tratamento. Foi observada também uma diminuição de 7,1% para 1,3% nos teores de extrativos em álcool-tolueno das fibras brutas após o branqueamento. Tal resultado pode ser em razão da utilização de acetona na lavagem das fibras após a etapa de branqueamento.

É observada também uma redução significativa nos teores de lignina solúvel e insolúvel das fibras de juta, após o branqueamento, de 4,27% para 0,79% e de 9,62% para 0,43%, respectivamente. De fato, o tratamento de branqueamento

realizado tem como principal objetivo a retirada da lignina após o tratamento com o clorito de sódio e ácido acético, o que foi evidenciado pelo resultado desta análise.

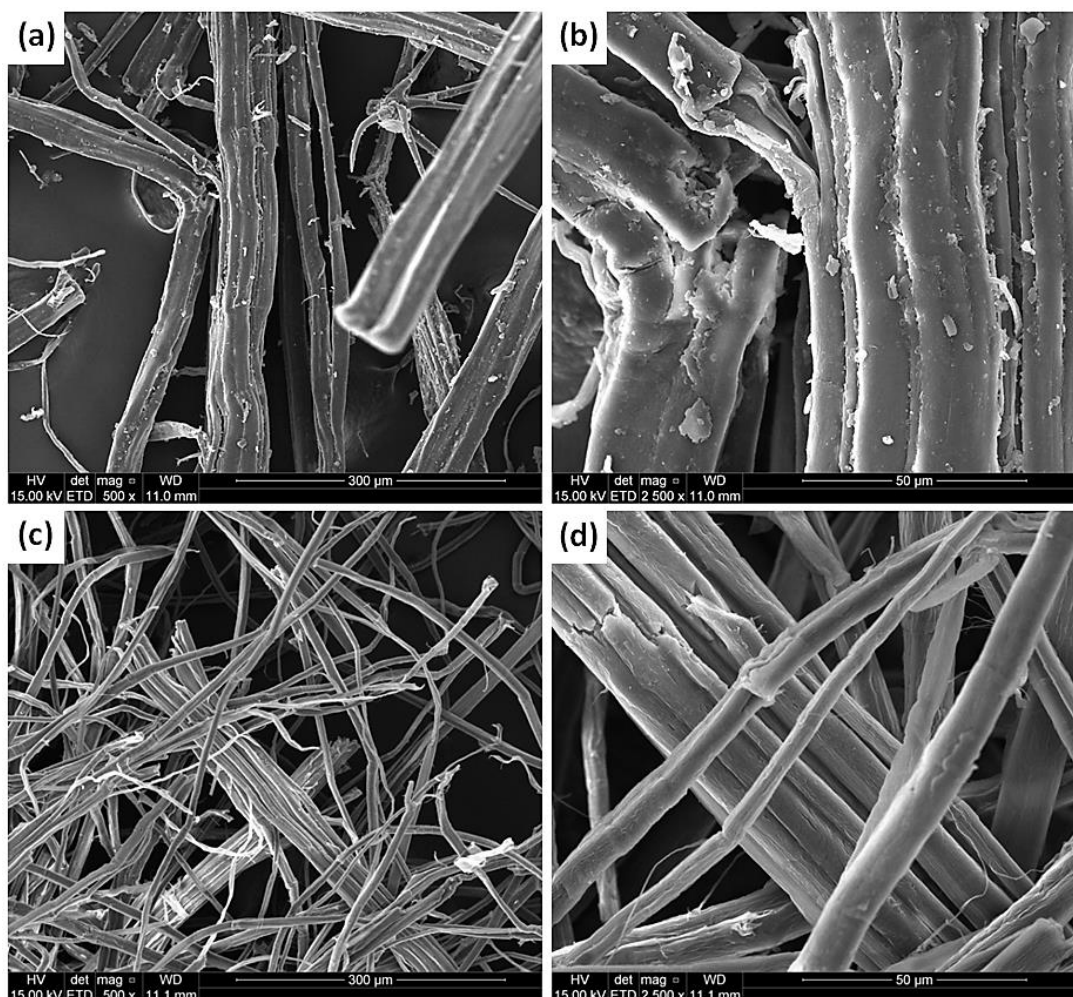
Os menores valores nos teores de cinzas a 550°C e 950°C apresentados pelas fibras branqueadas podem indicar que o tratamento realizado retirou parte dos componentes inorgânicos presentes nas fibras de juta, possivelmente pela solubilidade em água de alguns componentes e/ou pelo desprendimento destes da superfície das fibras durante os tratamentos e lavagem ^[98].

A alfa celulose é designada, segundo a respectiva norma NBR 14032 ^[99], como a celulose de alta massa molar, que resiste à solução de alta concentração de hidróxido de sódio sob condições específicas. A beta celulose é designada como a celulose de baixa massa molar, podendo ser atribuída à fração degradada da celulose. Já a gama celulose consiste principalmente em hemicelulose ^[99]. Para as fibras analisadas, houve um maior teor de alfa celulose para as fibras de juta branqueadas (74,5%) em relação às fibras de juta brutas (56,5%). Estes resultados eram esperados, uma vez que o processo de branqueamento realizado consiste na retirada de lignina da estrutura das fibras brutas, aumentando o teor de celulose por consequência. Houve também um maior teor de beta celulose para as fibras de juta branqueadas (3,37%) em comparação com as fibras brutas (0,87%), podendo ser atribuído à possível degradação que o procedimento de branqueamento pode causar às fibras naturais. Não houve diferença significativa para os teores de hemicelulose para ambas as fibras. De modo geral, somando-se os teores de celuloses alfa, beta e gama para cada fibra, foi possível observar que o processo de branqueamento das fibras de juta foi capaz de aumentar a quantidade de holocelulose das fibras de 74,67% para 94,67%, indicando que o tratamento das fibras foi eficiente para a eliminação de parte de materiais amorfos e inorgânicos, aumentando a concentração da celulose presente nas fibras de juta ^[100].

4.2.2. Microscopia eletrônica de varredura das fibras de juta brutas e tratadas

Na Figura 19, são mostradas as micrografias obtidas por MEV para as fibras de juta brutas e após o branqueamento.

Figura 19 – Imagens obtidas por MEV de fibras de juta brutas com: 500x (a); 2500x de aumento (b); e fibras de juta branqueada com: 500x e (c): 2500x de aumento (d).



Por meio das micrografias da Figura 19, é possível se observar as diferenças nas superfícies das fibras de juta brutas e após o processo de branqueamento. As superfícies das fibras tratadas aparentam ser mais lisas e contêm menos agregados sólidos quando comparadas à superfície das fibras brutas. Além disso, as fibras tratadas apresentam menor aglomeração que as fibras brutas. Isso pode indicar que o processo de branqueamento foi capaz de remover uma quantidade significativa da massa amorfa que se situa entre as microfibrilas, tais como lignina, impurezas e polissacarídeos de baixa massa molar, evidenciando as microfibrilas individuais, separadas e de espessura menor [95, 101, 102]. Por meio do *software ImageJ* foram medidos os diâmetros das fibras, e foram obtidos diâmetros de 22 ± 10 e 7 ± 2 μm para as fibras de juta brutas e branqueadas, respectivamente. A diminuição dos diâmetros das fibras após o tratamento pode indicar a retirada dos materiais amorfos da superfície das fibras, como a lignina, o que corrobora com os resultados das

análises químicas apresentados anteriormente, que indicam a retirada de materiais amorfos das fibras de juta após o processo de branqueamento.

4.3. Obtenção dos NCCs

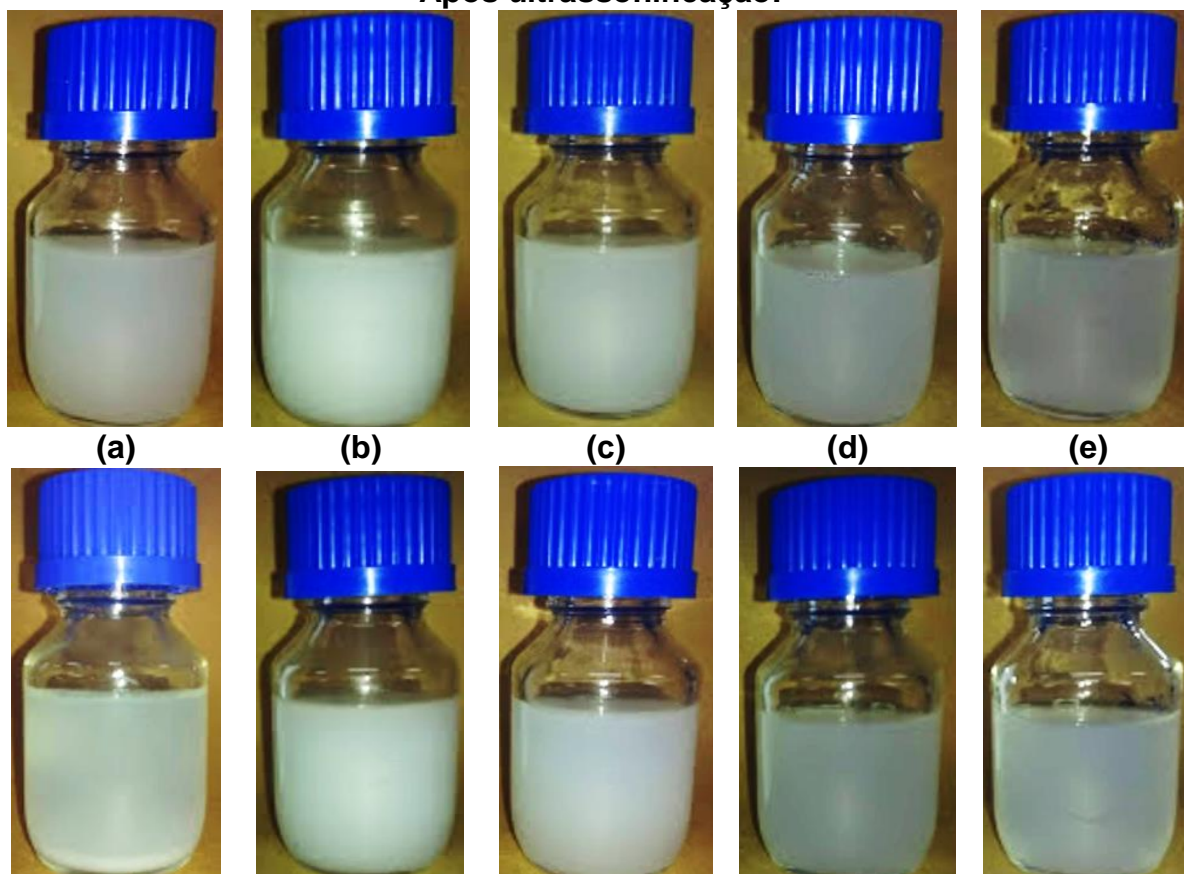
Os resultados observados para cada método utilizado na obtenção da nanocelulose serão relatados a seguir.

4.3.1. Método I – Hidrólise com ácido sulfúrico

As dispersões obtidas por hidrólise com ácido sulfúrico, por diferentes parâmetros, são mostradas na Figura 20, antes e após serem armazenadas em geladeira por uma semana.

Figura 20 – Dispersões aquosas de NCCs obtidas por ácido sulfúrico, após a etapa de ultrassonificação e armazenamento em geladeira por uma semana, com concentração de aproximadamente 7 mg/mL: NCCs-50%-60 min (a); NCCs-50%-75 min (b); NCCs-50% 90 min (c); NCCs-55%-60 min (d); NCCs-60%-20 min (e);

Após ultrassonificação:



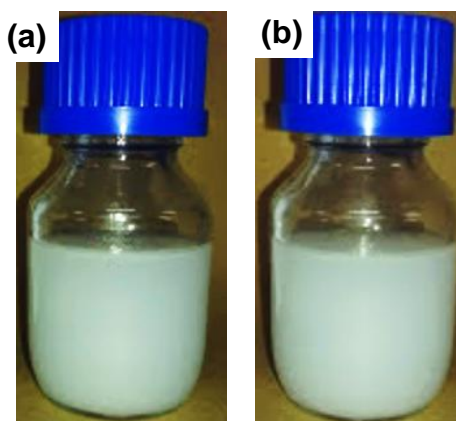
Após armazenamento por uma semana.

É possível observar pela Figura 20 que as dispersões de NCCs obtidas pela hidrólise com 50% de ácido com tempos de reação de 75 e 90 minutos, e as obtidas com 55% e 60% de H_2SO_4 apresentaram alta estabilidade das partículas em água. Já na dispersão de NCCs obtida com 50% de H_2SO_4 com tempo de reação de 60 minutos houve a decantação de partículas após o tempo de armazenagem em geladeira. A estabilidade dos NCCs em dispersão aquosa está relacionada tanto com as dimensões dos nanocristais quanto com a quantidade de grupos sulfatos introduzidos na superfície dos NCCs durante a reação de hidrólise ^[83]. As partículas maiores e/ou partículas com menores quantidades de grupos sulfatos na superfície tendem a decantar. Além disso, há diferença de turbidez entre as dispersões obtidas. É possível observar que as dispersões de NCCs obtidas com maiores concentrações de ácido sulfúrico apresentam ser mais translúcidas. De acordo com a literatura ^[63], isso pode indicar que há diferença no tamanho das partículas de cada amostra, o que será analisado nos itens futuros.

4.3.2. Método II – Hidrólise com ácido ortofosfórico

A dispersão obtida por hidrólise com ácido ortofosfórico está mostrada na Figura 21, antes e após ser armazenada em geladeira por duas semanas.

Figura 21 - Dispersão aquosa de NCCs obtida por ácido ortofosfórico, antes (a) e após (b) armazenamento em geladeira por uma semana. Concentração da dispersão de 7 mg/mL.



É possível observar que os NCCs obtidos por hidrólise com ácido fosfórico apresentaram alta dispersão em água, não apresentando decantação após o período observado. A dispersão, por sua vez, possui coloração branca leitosa, ao

comparar com as dispersões obtidas com ácido sulfúrico, que parecem ser mais translúcidas. Esta característica é também observada na literatura [83]. Outras características das dispersões de NCCs obtidas serão analisadas, comparadas e discutidas nos próximos tópicos.

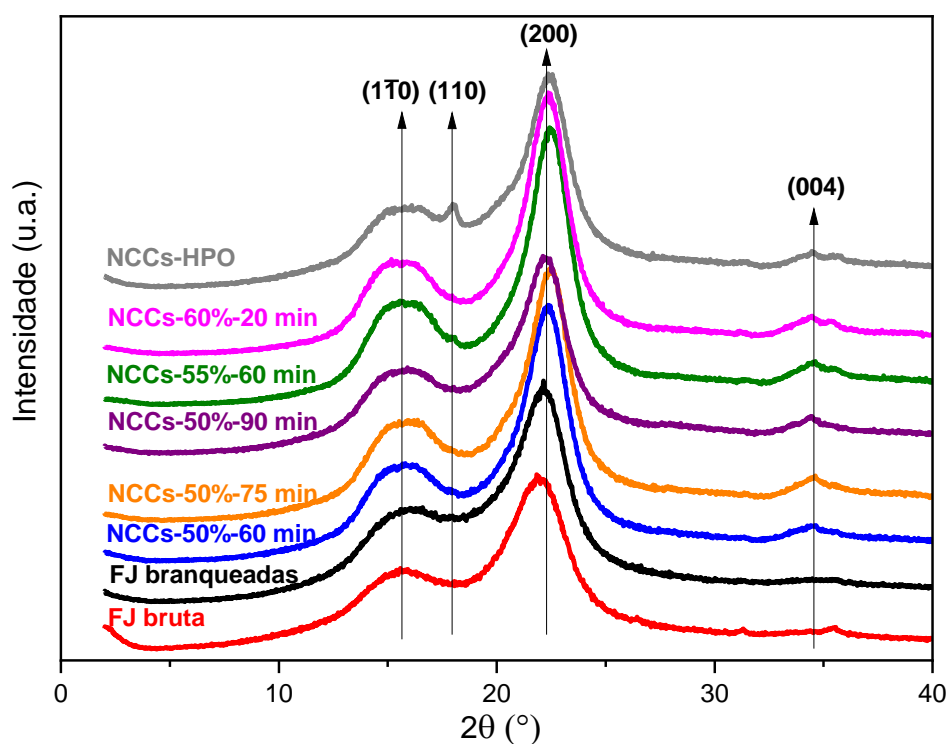
4.4. Caracterização dos nanocristais de celulose

Os resultados das análises de caracterização para as amostras de nanocelulose obtidas por diferentes parâmetros de hidrólise com ácido sulfúrico e a nanocelulose obtida com ácido fosfórico são apresentados nos subitens seguintes.

4.4.1. Difração de raios X (DRX)

Na Figura 22, são mostradas as curvas de difração de raios X obtidas para as fibras de juta bruta, fibras de juta tratada e para as amostras de NCCs obtidos por diferentes parâmetros de hidrólise.

Figura 22 - Curvas de DRX para as amostras de fibras de juta brutas (FJ brutas), branqueadas (FJ branqueadas), e NCCs obtidos por diferentes parâmetros de hidrólise com H_2SO_4 : NCCs-50%-60 min, NCCs-50%-75 min, NCCs-50%-90 min, NCCs-55%-60 min, NCCs-60%-60 min; e NCCs obtidos com H_3PO_4 (NCCs-HPO).



De acordo com a Figura 22, é possível observar que as curvas de DRX para todas as amostras apresentam três picos em $2\theta \sim 15,7^\circ$, 22° e $34,4^\circ$, os quais são característicos da celulose I^[72]. Os picos de maior intensidade em torno de $2\theta = 22^\circ$ referem-se ao plano (002). Os picos em aproximadamente $2\theta = 15,7^\circ$ e $17,8^\circ$ referem-se aos planos (1 $\bar{1}$ 0) e (110) e são característicos da celulose I _{β} . Para a amostra NCCs-HPO, a curva apresenta a separação dos picos referentes a estes planos, conforme reportado também por Espinosa e colaboradores^[83]. O pico de menor intensidade, presente nas curvas das amostras de NCCs em $2\theta = 34,4^\circ$, é referente ao plano (040)^[30, 82, 103]. Na Tabela 5, são apresentados os índices de cristalinidade (I_c) calculados por meio das curvas de DRX, utilizando a Equação 1.

Tabela 5 - Índices de cristalinidade (I_c) das amostras de fibras de juta brutas (FJ brutas), branqueadas (FJ branqueadas) e as amostras de NCCs obtidos por diferentes parâmetros de hidrólise.

Amostra	I_c (%)
FJ brutas	56,0
FJ branqueadas	58,5
NCCs-50%-60 min	73,5
NCCs-50%-75 min	75,1
NCCs-50%-90 min	67,2
NCCs-55%-60 min	76,3
NCCs-60%-20 min	77,5
NCCs-HPO	71,0

De acordo com os resultados obtidos e apresentados na Tabela 5, pode-se observar um aumento dos índices de cristalinidade das amostras de NCCs em relação às fibras de juta branqueadas utilizadas para sua extração, que por sua vez possuem índice de cristalinidade ligeiramente maior que o das fibras brutas. Isso é devido ao fato do processo de branqueamento das fibras eliminar parte das regiões amorfas das fibras naturais, causando um aumento da cristalinidade das fibras. No caso das amostras de nanocelulose, o aumento da cristalinidade é devido à reação de hidrólise ácida ser capaz de destruir parte significativa da fase amorfa da celulose^[103]. É possível observar que, dentre as amostras de NCCs obtidas com ácido sulfúrico a 50%, a amostra obtida com 75 minutos de reação apresentou ligeiro

aumento do I_c comparada às obtidas com 60 e 90 minutos. Neste caso, é possível que a reação tenha um tempo ótimo próximo aos 75 min, e que após este tempo haja maior degradação da fase cristalina da celulose, diminuindo a cristalinidade da nanocelulose.

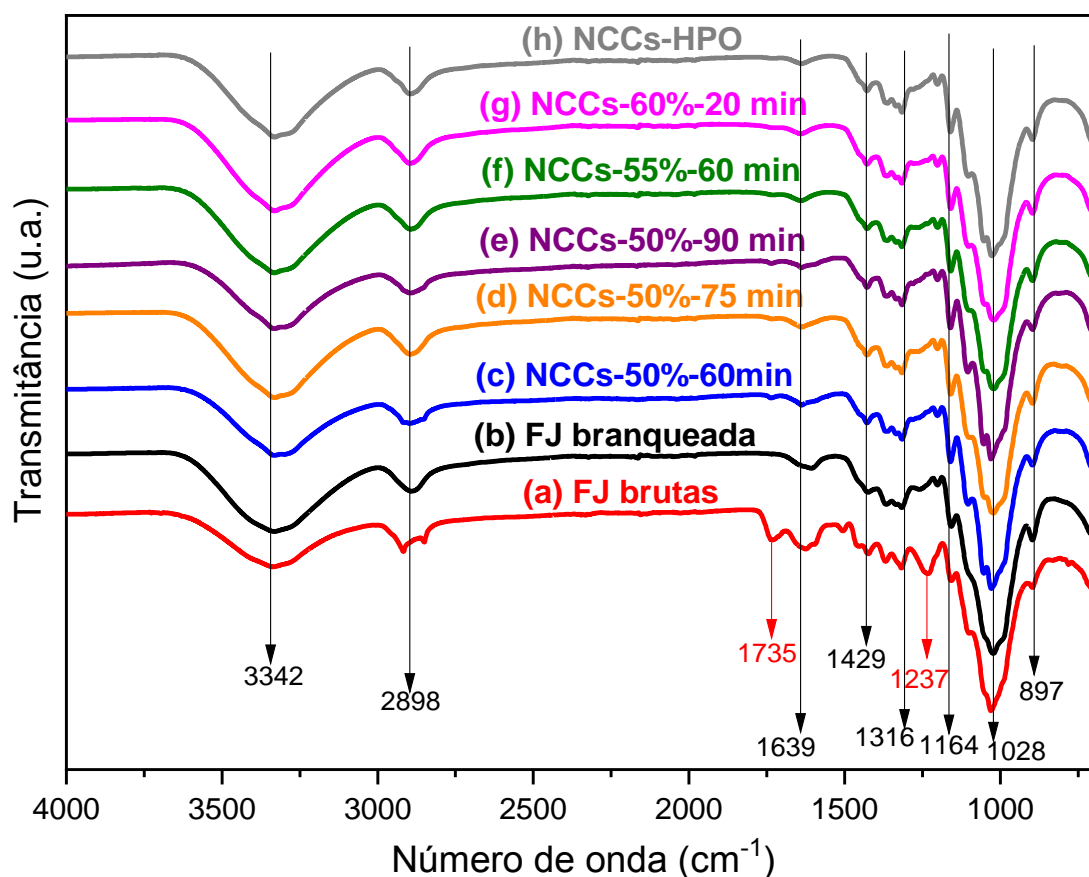
Para as amostras com maior concentração de ácido sulfúrico, os NCCs obtidos com 60% de H_2SO_4 apresentou índice de cristalinidade ligeiramente maior que os obtidos com 55%, o que indica que a maior concentração de ácido sulfúrico contribuiu para um maior ataque às regiões amorfas da celulose, mesmo com menor tempo de reação.

A amostra de NCCs obtida com ácido ortofosfórico possui menor índice de cristalinidade comparada a todas as amostras de NCCs obtidas com ácido sulfúrico, o que corrobora com o estudo de Espinosa e colaboradores ^[83], que reportou que a nanocelulose obtida com ácido fosfórico apresenta cristalinidade ligeiramente menor que a obtida com ácido sulfúrico. Todos os valores reportados corroboram com os encontrados na literatura ^[34, 36, 82].

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

Na Figura 23, são mostrados os espectros obtidos para as fibras de juta brutas, fibras de juta branqueadas, para as amostras de NCCs obtidas por diferentes parâmetros de hidrólise com ácido sulfúrico e a NCCs obtida com ácido fosfórico.

Figura 23 - Espectro vibracional de absorção no infravermelho (FTIR) obtido para as amostras de FJ brutas, FJ branqueadas, e as amostras de NCCs obtidas por diferentes parâmetros de hidrólise, indicando-se as principais bandas de absorção das amostras.



A partir dos espectros mostrados na Figura 23, foram resumidas, na Tabela 6, as principais bandas de absorção apresentadas pelas amostras e suas possíveis atribuições.

De acordo com os espectros mostrados na Figura 23, e pela Tabela 6, as fibras brutas possuem bandas características em 1735 cm⁻¹ e 1237 cm⁻¹. Estas bandas são características dos componentes de hemicelulose e lignina na estrutura das fibras ^[104]. Após o processo de branqueamento (FJ branqueada) e após a hidrólise ácida (amostras de NCCs) essas bandas já não são perceptíveis nos espectros, indicando a possível remoção destes componentes após estes procedimentos.

Tabela 6 – Número de onda das bandas de absorção dos espectros obtidos por FTIR e suas possíveis atribuições para as amostras: FJ brutas (a); FJ branqueadas (b); NCCs-50%-60 min (c); NCCs -50%-75 min (d); NCCs -50%-90 min (e); NCCs -55%-60 min (f); NCCs -60%-20 min (g); NCCs -HPO (h).

	Amostras								Possíveis atribuições
	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)	
Bandas de absorção (cm ⁻¹)	3342	3342	3323	3328	3324	3330	3330	3324	Estiramento O–H ^[105]
	2910	2904	2899	2893	2893	2893	2893	2893	Estiramento C–H ^[105]
	1735	-	-	-	-	-	-	-	Vibração do anel aromático (lignina e hemicelulose) ^[104]
	1628	1634	1639	1639	1639	1639	1639	1639	Absorção de água ^[104]
	1424	1429	1429	1429	1429	1429	1429	1429	Deformação de grupos – CH ₂ ^[106]
	1316	1316	1316	1316	1316	1316	1316	1316	Deformação de grupos – CH ₂ ^[106]
	1237	-	-	-	-	-	-	-	Estiramento C–O (lignina) ^[30]
	1164	1164	1164	1164	1164	1164	1164	1164	Estiramento C–O–C ^[106]
	1028	1028	1028	1028	1028	1028	1028	1028	Estiramento C–O ^[106]
	897	897	897	897	897	897	897	897	Ligação β-glicosídica ^[106]

De acordo com a literatura ^[105], as bandas de absorção existentes em aproximadamente: 3400 cm⁻¹ (atribuída ao estiramento da ligação O–H), 2900 cm⁻¹ (atribuída ao estiramento da ligação C–H) e 897 cm⁻¹ (referente ao estiramento da ligação β-glicosídica) são as principais bandas características da estrutura cristalina da celulose I. Esta última banda em 897 cm⁻¹ indica estiramento da ligação diretamente conectada à estrutura da celulose. O fato desta banda estar presente em todos os espectros pode indicar que não houve degradação significativa da celulose após os procedimentos de branqueamento e hidrólise ácida ^[105].

4.4.3. Análise termogravimétrica (TGA)

Nas Figuras 24 e 25, são mostradas as curvas TG e as derivadas das curvas TG (DTG), respectivamente, obtidas para as fibras de juta brutas, fibras de juta branqueadas e para as amostras de NCCs obtidas por diferentes parâmetros de hidrólise.

Figura 24 - Curvas TG das amostras de fibras de juta brutas (FJ brutas), branqueadas (FJ branqueadas), NCCs obtidos por diferentes parâmetros de hidrólise com ácido sulfúrico e NCCs obtidos com ácido fosfórico (NCCs-HPO).

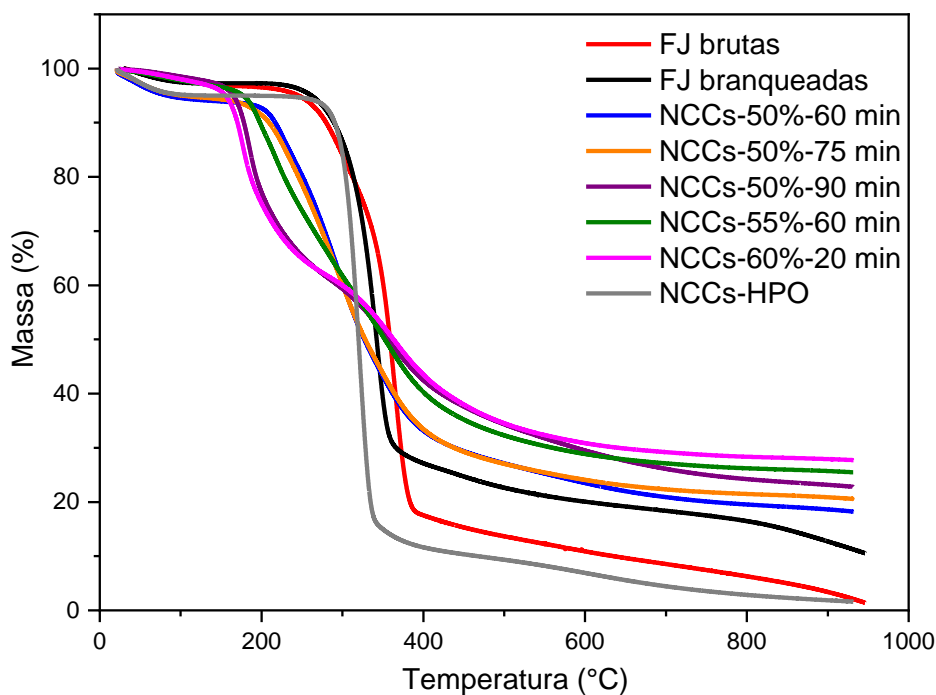
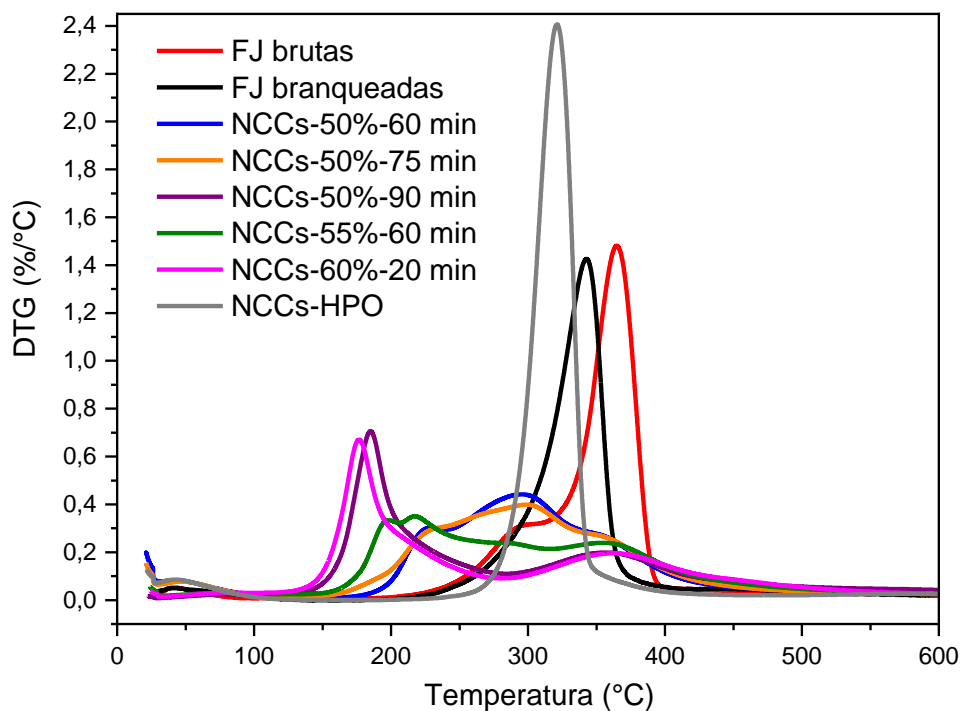


Figura 25 - Curvas DTG das amostras de fibra de juta brutas (FJ brutas), branqueada (FJ branqueadas), NCCs obtidos por diferentes parâmetros de hidrólise com ácido sulfúrico e NCCs obtidos com ácido fosfórico (NCCs-HPO).



Na Tabela 7, são apresentados os dados de massa residual a 930 °C, obtidos a partir das curvas TG, e as temperaturas de início de degradação (T_{id}) e de máxima degradação ($T_{máx}$), obtidas das curvas DTG das amostras.

Tabela 7 - Temperaturas de início de degradação (T_{id}), de máxima degradação ($T_{máx}$) e massa residual a 930 °C, obtidos das curvas TG e DTG das amostras de fibras de juta brutas (FJ brutas), branqueadas (FJ branqueadas) e as amostras de NCCs obtidas por diferentes condições de hidrólise.

Amostra	T_{id} (°C)	$T_{máx}$ (°C)	Massa residual a 930 °C (%)
FJ brutas	247,5	365,2	2,1
FJ branqueadas	261,3	342,1	11,2
NCCs-50%-60 min	194,7	294,3	18,2
NCCs-50%-75 min	185,4	297,4	20,6
NCCs-50%-90 min	153,7	184,6	22,8
NCCs-55%-60 min	164,5	216,5	25,5
NCCs-60%-20 min	146,4	176,7	27,7
NCCs-HPO	267,7	321,1	1,6

A partir das curvas de TG e DTG mostradas nas Figuras 24 e 25, e pelos dados apresentados na Tabela 7, é possível observar que o tratamento das fibras foi capaz de aumentar a temperatura de início de degradação das fibras branqueadas em 14 °C, comparando-se com as fibras brutas. Tal comportamento pode ser devido à remoção de componentes amorfos termicamente mais degradáveis que a celulose, como a lignina, hemicelulose, pectina e ceras da estrutura das fibras, após o branqueamento da fibra. O desaparecimento do ombro característico na curva de DTG da FJ branqueada, a aproximadamente 290 °C, comparado às FJ brutas, também pode evidenciar a remoção destes componentes, após o tratamento das fibras [30, 107].

As curvas de TG e DTG da nanocelulose obtida por hidrólise com ácido fosfórico apresentam comportamento semelhante à fibra de juta branqueada, apresentando um mecanismo de degradação típico da celulose, que consiste em reações de despolimerização, desidratação e decomposição da estrutura glicosídica, ocorrendo simultaneamente [83, 108]. Os NCCs-HPO apresentam a maior temperatura de início de degradação entre as amostras de NCCs, corroborando com a literatura,

que mostra que o ácido fosfórico origina nanocelulose termicamente mais estável, se comparada às obtidas com ácido sulfúrico [83].

As curvas de TG e DTG das amostras de NCCs obtidas por hidrólise com ácido sulfúrico, por sua vez, apresentaram comportamento distinto. Além de apresentarem as menores temperaturas de degradação, apresentaram maiores quantidade de massa residual, se comparada aos NCCs-HPO. Sabe-se que os grupos sulfatos e fosfatos podem atuar como retardadores de chama, e contribuem para o aumento da quantidade de cinzas do material após a reação de pirólise da celulose [84, 108]. Com isso, a maior quantidade de massa residual das amostras de NCCs obtidas com H_2SO_4 , em comparação aos NCCs-HPO, deve-se provavelmente à maior quantidade de grupos ligados à superfície dos NCCs e à menor temperatura necessária para a degradação das amostras obtidas com ácido sulfúrico [83, 108].

Além disso, a nanocelulose obtida com ácido sulfúrico apresenta um complexo mecanismo de degradação térmica, composto por várias etapas de decomposição, que correspondem a diferentes processos de degradação, os quais são: hidrólise da celulose sulfatada externa, com a consequente formação de cinzas (de 150 a 300 °C); decomposição de traços amorfos, seguido de desidratação e despolimerização (até 425 °C) [83, 84, 86].

Sobre as diversas amostras de NCCs obtidas com ácido sulfúrico, é possível observar que os diferentes parâmetros utilizados na reação de hidrólise influenciaram nas temperaturas de início de degradação da celulose.

Entre as amostras de NCCs obtidas com concentração de 50% de H_2SO_4 , o aumento do tempo de reação diminuiu a temperatura de início de degradação. Com o tempo de 60 minutos, a T_{id} era de 195 °C, passando para 185 °C com o tempo de reação de 75 minutos. A amostra obtida com tempo de 90 minutos apresentou T_{id} de 154 °C. Estes resultados indicam que o aumento do tempo de reação causam a diminuição da estabilidade térmica da celulose, para uma mesma concentração de ácido.

Comparando-se as amostras de NCCs com diferentes concentrações de ácido (50%, 55% e 60%), é possível observar que há diminuição da T_{id} com o aumento da concentração do ácido, mesmo comparando-se amostras com tempos distintos. Os NCCs-50%-60 min apresentaram T_{id} de 195 °C, enquanto os NCCs-55%-60min apresentaram T_{id} de 165 °C e os NCCs-60%-20min apresentaram T_{id} de 146 °C. Tais resultados sugerem que o aumento da concentração de ácido

causa maior degradação da celulose, uma vez que o aumento de 5% em massa de H_2SO_4 , para este grupo de amostras analisado, foi capaz de diminuir em cerca de 20 °C a temperatura de início de degradação dos NCCs.

Neste caso, se as amostras de NCCs denominadas NCCs-50%-90min e NCCs-60%-20min forem utilizadas como cargas em compósitos de borracha natural, pode-se esperar que sua degradação térmica aconteça durante a vulcanização da BN, que normalmente ocorre à temperatura próxima a 150 °C. Tal comportamento pode inviabilizar a utilização de ambas amostras como reforço em nanocompósitos de borracha natural/nanocelulose.

4.4.4. Microscopia de Força Atômica (MFA)

Nas Figuras 26 e 27, são mostradas imagens obtidas por MFA em diferentes escalas, para as dispersões de NCCs extraídas por diferentes parâmetros de hidrólise com ácido sulfúrico e para a suspensão de NCCs obtida com ácido fosfórico.

Figura 26 – Imagens de MFA para as amostras de NCCs obtidas por diferentes parâmetros de hidrólise com ácido sulfúrico: NCCs-50%-60 min (a), NCCs-50%-75 min (b), NCCs-50%-90 min (c), NCCs-55%-60 min (d), NCCs-60%-20min (e); e NCCs obtidos com ácido fosfórico (f). (5 x 5 μm)

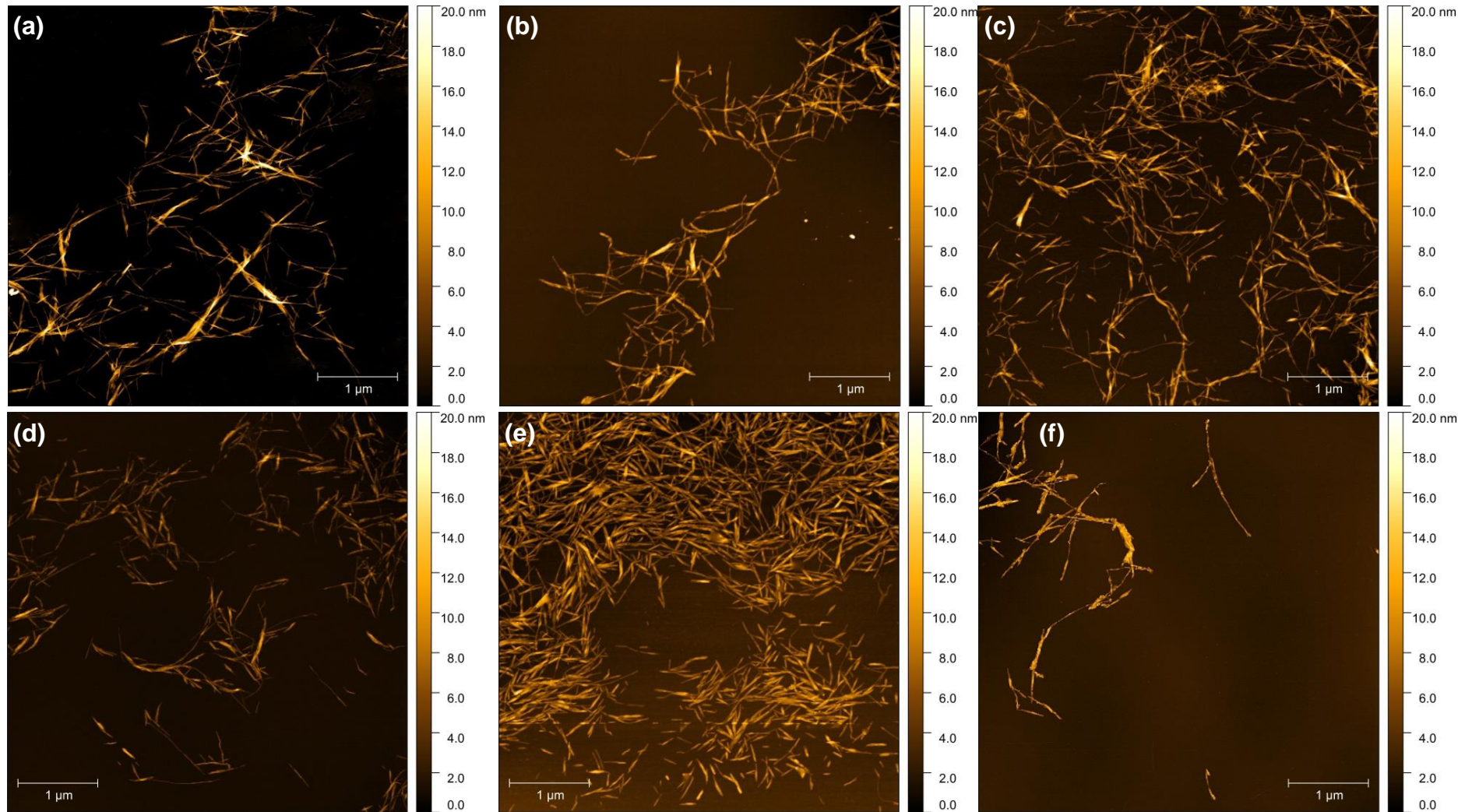
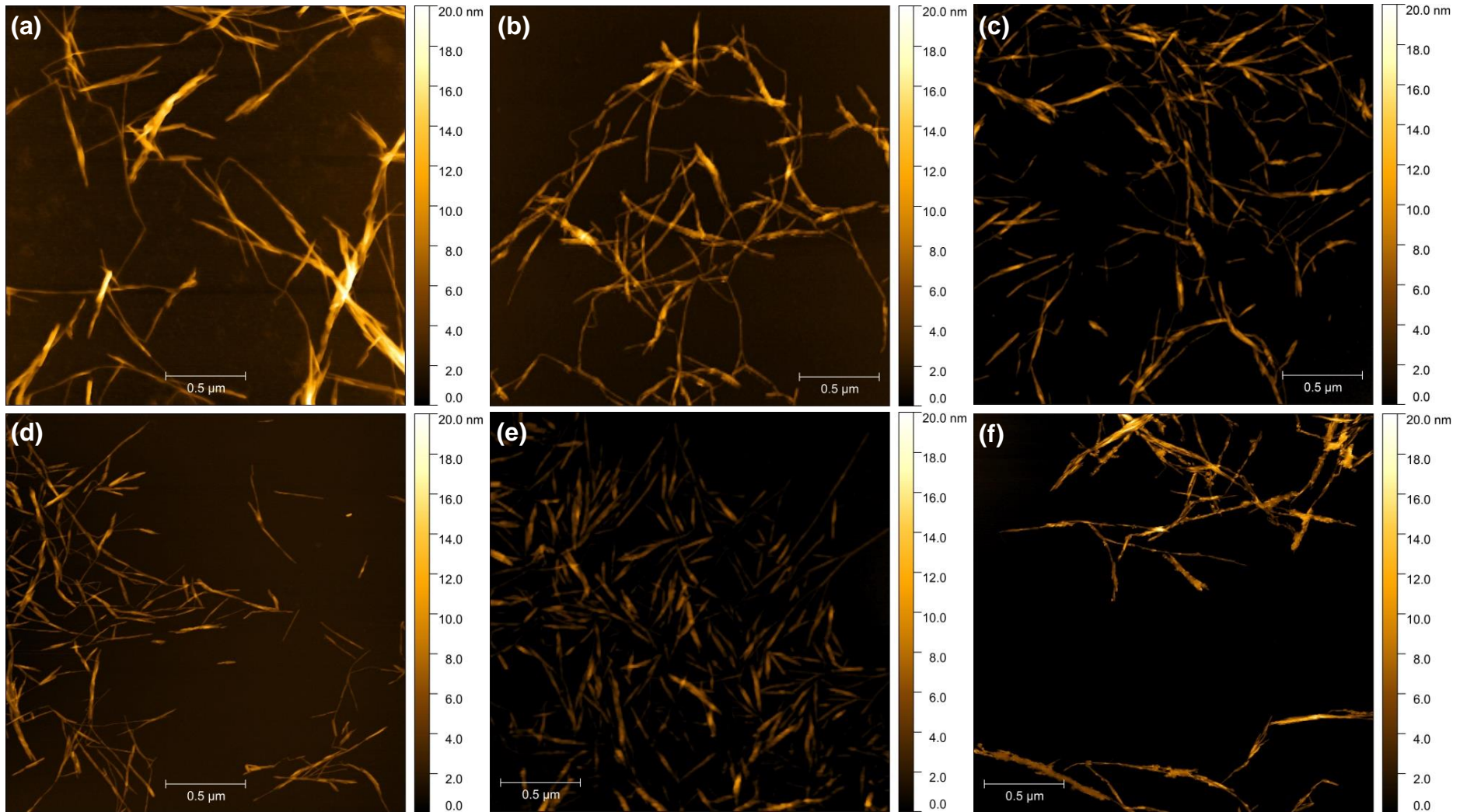


Figura 27 - Imagens de MFA para as amostras de NCCs obtidas por diferentes parâmetros de hidrólise com ácido sulfúrico: NCCs-50%-60 min (a), NCCs-50%-75 min (b), NCCs-50%-90 min (c), NCCs-55%-60 min (d), NCCs-60%-20 min (e); e NCCs obtida com ácido fosfórico (f). (2,5 x 2,5 μm)



Nas Figuras 26 e 27, pode-se observar que as estruturas obtidas se encontram em escala nanométrica em todas as condições de hidrólise estudadas, e as partículas apresentam formato de agulhas. Além disso, é possível se observar que os nanocristais tendem a se interconectarem após a secagem da dispersão aquosa, formando alguns aglomerados. Porém, para se estimar as dimensões das amostras de NCCs obtidas, foram medidos os diâmetros (d) e comprimentos (L) dos nanocristais encontrados individualmente nas imagens. Os valores médios dessas dimensões e o cálculo da razão de aspecto (RA) são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Dimensões dos NCCs determinadas por MFA.

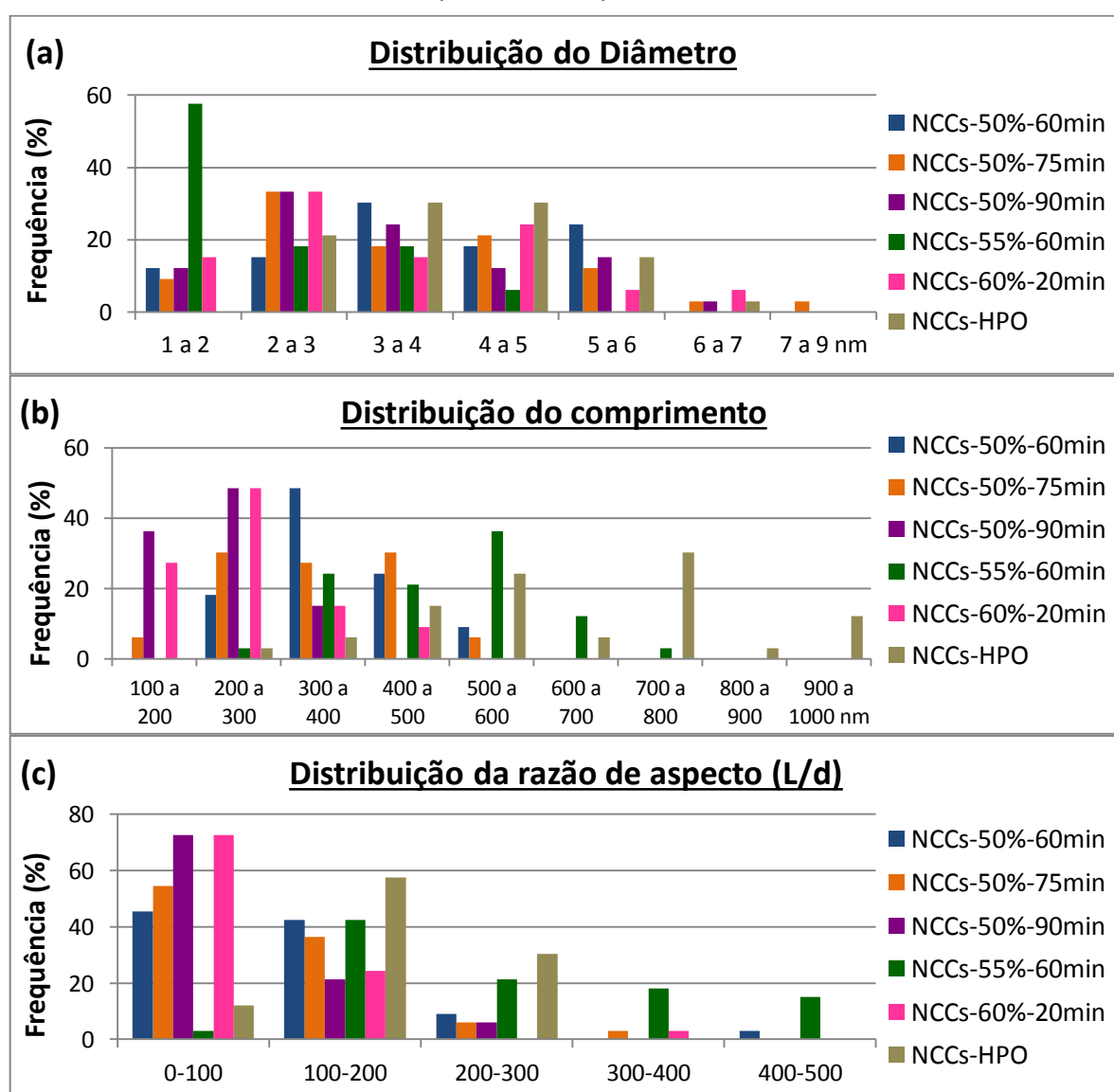
Amostra	Diâmetro (nm)	Comprimento (nm)	RA (L/d)
NCCs-50%-60 min	3,7 ± 1,3	369 ± 78	118 ± 71
NCCs-50%-75 min	3,6 ± 1,5	351 ± 79	119 ± 71
NCCs-50%-90 min	3,5 ± 1,4	231 ± 62	84 ± 53
NCCs-55%-60 min	2,2 ± 0,9	487 ± 115	253 ± 119
NCCs-60%-20 min	3,4 ± 1,5	256 ± 84	93 ± 65
NCCs-HPO	4,0 ± 1,0	641 ± 187	169 ± 56

Os valores apresentados na Tabela 8 indicam que para todos os procedimentos realizados foram obtidos nanocristais de celulose (NCCs), uma vez que os valores de diâmetro e comprimento para todos os NCCs estão, aproximadamente, nas faixas de 3-10 e 50-500 nm, respectivamente ^[36]. É válido ressaltar que os valores das dimensões das amostras de NCCs estão suscetíveis a erros de medidas, uma vez que as partículas aglomeradas não puderam ser medidas separadamente. Entretanto, sendo uma análise comparativa, as dimensões encontradas podem ser analisadas entre si a fim de se determinar os parâmetros mais eficientes para a obtenção dos nanocristais.

Por meio dos valores médios e respectivos desvios padrão das dimensões dos nanocristais de celulose obtidos com ácido sulfúrico a 50%, é possível se observar que a amostra NCCs-50%-90min possui os menores valores de comprimento, em relação às outras amostras, que possuem valores relativamente semelhantes entre si. De acordo com a literatura ^[30, 73, 74], o tempo de reação interfere diretamente nas dimensões dos NCCs. Neste caso, para uma mesma concentração de ácido, tempos de reação maiores promovem maior ataque às regiões amorfas das fibras, formando NCCs menores. Tal comportamento pôde ser observado para os NCCs obtidos neste trabalho.

Analisando-se os NCCs obtidos com H_2SO_4 com concentrações diferentes, é possível observar que o aumento de 55 para 60% de ácido originou nanocristais menores em comprimento. De fato, a literatura ^[30, 73, 74] mostra que uma maior concentração de ácido pode promover um ataque mais rápido às regiões amorfas das fibras, e com isso podem ser extraídos NCCs menores, mesmo com menores tempos de reação. Entretanto, os dados obtidos nesta análise possuem desvios padrão altos, devido à grande variação de tamanhos de partículas de uma mesma amostra. Deste modo, para uma melhor interpretação dos dados, na Figura 28 são mostrados os histogramas de distribuição das dimensões dos NCCs, divididos em diâmetro, comprimento e razão de aspecto.

Figura 28 – Distribuição do diâmetro (a), comprimento (b) e razão de aspecto (c) dos NCCs obtidos com ácido sulfúrico por diferentes parâmetros e ácido fosfórico.



Observando-se o histograma mostrado na Figura 28 (a), é possível observar que a distribuição de diâmetro dos NCCs é semelhante e apresenta, basicamente, as mesmas faixas de medida, e com proporções semelhantes, com exceção da amostra de NCCs-55%-90 min, que apresentou quase 60% dos nanocristais com diâmetro entre 1 e 2 nm, obtendo, assim, a menor média de diâmetro. Neste caso, é possível que a maior concentração de ácido sulfúrico, de 55%, comparada aos NCCs obtidos com 50% de ácido, tenha ocasionado maior ataque à parte amorfa da celulose que as demais condições utilizadas. O fato da amostra NCCs-60%-20 min não ter apresentado menor diâmetro, por ter a maior concentração de ácido, pode ter sido devido ao curto tempo de reação, que não favoreceu o maior ataque à fase amorfa da celulose na direção transversal às fibras. Vale ressaltar que o tempo realizado foi estipulado empiricamente, de acordo com o aspecto da solução, na tentativa de que todas as condições originassem NCCs com aspecto semelhante, que não aparentassem degradação demasiada.

Em relação ao comprimento dos nanocristais [Figura 28 (b)], é possível observar que dentre os NCCs obtidos com 50% de H_2SO_4 , o maior tempo de reação, de 90 minutos, foi capaz de originar NCCs com menor comprimento, apresentando quase 80% dos nanocristais na faixa de 100 a 300 nm. Este comportamento foi semelhante à amostra de NCCs-60%-20 min. Observa-se que mesmo com concentrações distintas, com a variação do tempo foi possível a obtenção de nanocristais com comprimentos semelhantes. A amostra de NCCs-55%-60 min apresentou maior comprimento, quando comparada às amostras obtidas com ácido sulfúrico, exibindo a distribuição de medidas deslocada levemente para comprimentos maiores.

Já a amostra de NCCs-HPO apresentou distribuição distante de todas as amostras de NCCs, exibindo os maiores valores de comprimento. Neste caso, a utilização do ácido fosfórico foi capaz de originar NCCs com maiores comprimentos e com diâmetro semelhantes às amostras aqui obtidas com ácido sulfúrico. É possível observar também que as amostras obtidas com ácido fosfórico parecem estar mais aglomeradas que as demais. Tal comportamento é esperado, uma vez que é sabido que esses NCCs possuem menor quantidade de cargas em sua superfície, favorecendo a aglomeração entre os nanocristais ^[83].

Em relação à razão de aspecto (RA), é possível observar que os maiores valores foram apresentados pela amostra de NCCs-55%-60min, e em seguida pela

NCCs-HPO. Sabe-se que maiores valores de RA são desejáveis para a obtenção de nanocompósitos com propriedades otimizadas, visto que maiores valores de RA podem favorecer a formação da rede contínua de nanocristais interligados em matriz polimérica, contribuindo para uma maior capacidade de reforço no compósito ^[109].

4.4.5. Potencial zeta

Na Tabela 9, são apresentados os valores de potencial zeta para os nanocristais de celulose obtidos por diferentes parâmetros de hidrólise com ácido sulfúrico e os NCCs obtidos com ácido fosfórico.

Tabela 9 – Potencial zeta dos nanocristais de celulose obtidos obtidos com ácido sulfúrico por diferentes parâmetros e ácido fosfórico.

Amostra	Potencial Zeta (mV)
NCCs-50%-60 min	-16,27
NCCs-50%-75 min	-17,61
NCCs-50%-90 min	-24,89
NCCs-55%-60 min	-25,06
NCCs-60%-20 min	-26,95
NCCs-HPO	-14,04

É possível observar por meio da Tabela 9 que as amostras obtidas com mesma concentração de ácido sulfúrico (50%) apresentaram valores de potencial zeta distintos, conforme o tempo utilizado na reação de hidrólise ácida. Neste caso, o aumento do tempo de reação diminuiu o potencial zeta das amostras. Isso pode indicar maior quantidade de grupos sulfatos presentes na superfície dos nanocristais ^[65].

Para as amostras de NCCs obtidas com maior concentração de ácido (NCCs-55%60 min e NCCs-60%-20 min) houve uma diminuição do potencial zeta. Já a amostra de NCCs obtida com ácido fosfórico apresentou o maior valor de potencial zeta dentre as amostras de NCCs, indicando que há menor quantidade de cargas de caráter negativo na superfície dos nanocristais.

Os resultados corroboram com os apresentados nas análises termogravimétricas, uma vez que foi observado maior quantidade de massa residual

nas curvas TG das amostras que aqui apresentaram menor potencial zeta, sendo ambos indícios da quantidade de grupos ligados à superfície dos nanocristais.

De fato, a capacidade de reforço dos nanocristais de celulose em matriz polimérica está associada à dispersão das partículas. Os nanocristais com maior repulsão entre si podem promover maior dispersão, e com isso maiores ganhos de propriedades quando adicionados em compósitos poliméricos. Deste modo, quanto maior a quantidade de grupos carregados negativamente ligados à superfície dos nanocristais, mais estável é a dispersão de partículas e menor será a tendência de aglomeração entre as mesmas^[58, 65].

5. CONCLUSÕES (CAPÍTULO I)

A partir dos ensaios de caracterização das fibras de juta brutas e branqueadas, é possível se concluir que o processo de branqueamento das fibras de juta se mostrou eficiente, uma vez que a análise de composição química mostrou que houve significativa redução nos teores de lignina e aumento do teor de holocelulose das fibras de juta branqueadas. Além disso, a análise morfológica indicou que o procedimento de branqueamento foi capaz de remover sólidos da superfície das fibras e possibilitou a separação das microfibrilas, indicando a remoção de massa amorfa das fibras.

De acordo com as análises de difração de raios X, FTIR, TGA e MFA, pode-se considerar que os resultados corroboram com os apresentados pela literatura, e indicaram que para todas as reações de hidrólise realizadas foram gerados nanocristais de celulose.

Foi verificado que os nanocristais obtidos com 60% de H₂SO₄, por 20 minutos de reação, e com 50% de H₂SO₄, por 90 minutos de reação, denominados, respectivamente, de NCCs-60%-20min e NCCs-50%-90min, apresentaram temperatura de início de degradação, determinada por TGA, mais baixa que as demais amostras, de 146 e 154 °C, respectivamente, o que pode inviabilizar a futura utilização desses NCCs em nanocompósitos de borracha natural, devido a sua provável degradação térmica durante a vulcanização, que ocorre a 150 °C. Os demais NCCs obtidos possuem temperatura de início de degradação acima de 165 °C, o que, a princípio, pode ser adequado para a aplicação em BN.

Por meio da microscopia de força atômica, foi possível se estimar as dimensões dos nanocristais obtidos por diferentes parâmetros de hidrólise. Foi observado que o tempo e a concentração do ácido sulfúrico interferem diretamente nas dimensões dos NCCs, sendo que uma maior concentração de ácido pode promover um ataque mais rápido às regiões amorfas das fibras, sendo extraídos NCCs menores, com menores tempos de reação. Além disso, para os NCCs obtidos com a mesma concentração de ácido (50%), tempos de reação maiores resultaram em nanocristais com menores comprimentos. Em relação à razão de aspecto, as amostras de NCCs-55%-60 min e NCCs-HPO apresentaram os maiores valores médios de RA. Dentre as amostras com mesma concentração de H_2SO_4 (50%), a obtida com 75 minutos de reação apresentou menor aglomeração visualizada por meio das imagens topográficas.

Com base nos resultados obtidos neste capítulo, optou-se pela utilização de três amostras de NCCs distintas para serem adicionadas à matriz de borracha natural, visando o aumento de propriedades da BN, como a resistência mecânica, e a comparação entre os efeitos da adição de diferentes nanocristais de celulose na matriz de borracha. Deste modo, as amostras de NCCs-50%-75min, NCCs-55%-60min e NCCs-HPO mostraram-se as mais promissoras, e a escolha justifica-se pelas propriedades apresentadas e discutidas neste capítulo.

CAPÍTULO II – OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS BASEADOS EM BORRACHA NATURAL, FIBRA DE JUTA E NANOCELULOSE

1. INTRODUÇÃO

A borracha natural (BN) é o único elastômero extraído de fonte renovável (*Hevea brasiliensis*)^[110]. É um dos elastômeros mais importantes, com propriedades interessantes quando comparada às borrachas sintéticas, como alta resistência mecânica, elasticidade, flexibilidade, resiliência e resistência à abrasão^[111, 112].

Com o objetivo de desenvolver materiais compósitos sustentáveis, as cargas extraídas de fontes renováveis, como é o caso das fibras naturais, podem ser utilizadas^[113]. Estas possuem inúmeras vantagens em comparação com algumas cargas sintéticas comerciais^[69, 114], como custo baixo, biodegradabilidade e propriedades mecânicas atraentes, tais como alta resistência à tração, comparável às fibras de carbono e de vidro, por exemplo.

Neste contexto, a fibra de juta é uma alternativa interessante de fibra natural para ser aplicada em compósitos poliméricos, por ser comercial, de custo baixo, abundante na natureza e possuir alto teor de celulose^[10, 14].

Para aplicação de fibras lignocelulósicas como reforço em compósitos poliméricos, é desejável a remoção da lignina e de outros materiais amorfos dessas fibras, principalmente para permitir a separação das suas fibrilas^[10, 13]. Os procedimentos mais comuns para isso são a mercerização, utilizando solução de hidróxido de sódio^[13, 114], e branqueamento, utilizando clorito de sódio^[115], os quais também podem ser utilizados em conjunto. As fibras mercerizadas e/ou branqueadas podem ser aplicadas como reforço para diferentes tipos de matrizes poliméricas^[116–118], promovendo um aumento de pelo menos 20% nos valores dos módulos de elasticidade.

Entretanto, para um significativo aumento das propriedades mecânicas da borracha natural, como resistência à tração e módulos, utilizando-se as fibras naturais, a extração de seus domínios cristalinos, obtendo-se a nanocelulose, é requerida, uma vez que os NCCs possuem propriedades superiores às fibras naturais em microescala, como alta área superficial associada a elevadas propriedades mecânicas^[115, 119]. A adição de NCCs aumenta a resistência à tração e

o módulo de elasticidade da borracha natural vulcanizada, mas também diminui o alongamento significativamente, devido ao aumento da rigidez dos compósitos com a adição da nanocelulose^[120, 121]. Na literatura há poucos trabalhos^[20, 111, 122, 123] que estudaram as influências dos NCCs na borracha natural vulcanizada, incluindo o estudo do comportamento de vulcanização e reologia dos compósitos.

Neste capítulo foram preparados compósitos contendo 2,5, 5 e 10 phr de fibras de juta brutas, branqueadas, ou NCCs, em borracha natural. Foram medidas a resistência à tração e a dureza, e avaliadas a morfologia, as características de vulcanização e o comportamento reológico dos compósitos obtidos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

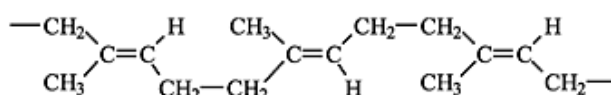
2.1. Borracha natural (BN)

Entre os elastômeros industriais, a borracha natural (BN) é a única extraída de fonte natural. A BN é extraída principalmente da seringueira (*Hevea brasiliensis*) a partir do látex, que é a maior fonte de elastômero renovável do mundo. O restante dos elastômeros é fabricado a partir de monômeros obtidos a partir do petróleo^[5, 124].

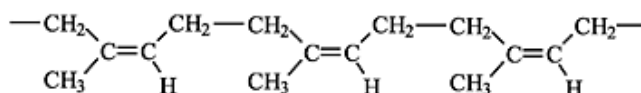
A indústria de cultivo de seringueiras ao longo dos anos evoluiu de um produto em grande parte baseado na agricultura para uma matéria-prima industrial tecnológica e especificada que abastece inúmeras indústrias de produtos de borracha para diversas aplicações^[4, 124].

A borracha natural é um polímero de isopreno (2-metil-1,3-butadieno). É um politerpeno sintetizado naturalmente por meio da polimerização enzimática do pirofosfato de isopentenilo. O pirofosfato de isopentenilo sofre uma condensação repetida para produzir cis-poliisopreno por meio da enzima da classe transferase. Estruturalmente, o cis-poliisopreno é um polímero altamente estereorregular, conforme mostrado na Figura 29.^[5, 6]

Figura 29 - Isômeros cis e trans da borracha natural.



trans-poliisopreno (unidades repetitivas, $n=100$; $M_w=7000$)



cis-poliisopreno (unidades repetitivas, $n=1500$ a 15000 $M_w=100.000$ a $1.000.000$)

Fonte: ^[5]

A configuração química da borracha natural é única, uma vez que a produção da borracha sintética similar (borracha de poli-isopreno) gera um maior número de

isômeros cis na estrutura da macromolécula. A maior ocorrência de isômeros cis confere à borracha natural maior elasticidade, podendo chegar a deformações de até 1000% quando vulcanizadas ^[125].

2.1.1. Obtenção da borracha natural

A borracha natural é obtida por meio da coagulação do látex, que por sua vez é extraído em sua grande maioria da seringueira (*Hevea brasiliensis* da família *Euphorbiaceae*). Entretanto, é possível também se extrair látex que contenha quantidades significativas de borracha nas espécies de plantas pertencentes às famílias *Moracea* (*Castilla elastica* e *Ficus elastica*), *Euphorbiaceae* (*Manihot glaziovii*), *Compositae* (*Parthenium argentatum*) e *Apocynaceae* (*Funtumia elastica*) ^[5, 6].

A colheita do látex começa quando a árvore tem entre cinco a sete anos de idade e continua até atingir cerca de vinte e cinco anos de idade. Uma faca é usada para fazer um corte no caule com direção para baixo, da esquerda para a direita e em um ângulo de aproximadamente 20-30° do plano horizontal, a uma profundidade de aproximadamente 1,0 mm a partir da camada sob a casca. O látex então exala do corte e flui da incisão para o copo de coleta ^[5]. Uma vez que são extraídos de fonte natural, as propriedades do látex podem variar a cada safra, devido às mudanças climáticas, as condições do solo, entre outros fatores ^[126].

O látex é uma dispersão coloidal de uma substância polimérica em meio aquoso, sendo composto de 30 a 35% de borracha, 60% de soro aquoso e de 5 a 10% de outros componentes não borrachosos, tais como ácidos graxos, proteínas, amidos, ésteres e sais. As partículas de borracha possuem formato esférico e são constituídas de poli(cis-1,4-isopreno). Essas partículas são envolvidas por uma membrana proteica fosfolipídica, o que confere carga elétrica negativa a sua superfície, atribuindo estabilidade à dispersão coloidal. Geralmente é adicionado um conservante ao látex, comumente a amônia, que é capaz de evitar a proliferação de fungos e bactérias na dispersão, além de garantir a estabilização mecânica ^[4, 5, 125].

Algumas áreas da indústria de borracha utilizam o látex diretamente para a fabricação de produtos como luvas e preservativos. Porém, para a grande maioria das aplicações é necessária a etapa de coagulação do látex, para se obter a borracha natural seca. Neste caso, após coletado, o látex pode ser coagulado com

ácido fórmico em grandes tanques. A borracha coagulada é então espremida entre rolos, para remover o excesso de água, e posteriormente é seca em estufa. Este processo envolve a desestabilização das partículas em dispersão por meio da mudança de pH da dispersão, de levemente alcalino para ácido. Deste modo, ocorrem reações entre os íons presentes na superfície das partículas de borracha e proteínas e os íons provenientes do ácido, desestabilizando as partículas de borracha ^[5, 125].

Entretanto, o processo de coagulação do látex mais comum foi descoberto pelos povos indígenas no Brasil, o qual consiste na defumação do látex. Neste caso, são utilizados os vapores da decomposição por pirólise de certas madeiras, que ao entrarem em contato com as finas camadas de látex aderidas a uma haste de madeira, coagulam a borracha. Deste modo, sucessivas camadas de coágulos são formadas, sobrepostas umas às outras. Trata-se de um processo lento e rudimentar que consome um tempo demasiadamente longo para se obter um coágulo defumado correspondente à produção de uma plantação de seringueiras. Além disso, os vapores resultantes da decomposição por pirólise da madeira são altamente tóxicos, podendo ser considerada altamente insalubre para os trabalhadores dos seringais ^[127]. No entanto, por ser uma técnica acessível, hoje este processo ainda é utilizado para a obtenção da borracha em algumas regiões do Brasil, onde não há grandes subsídios para a produção de BN nos seringais.

Em outros locais com certa infraestrutura, a defumação já é realizada pelo banho de ácido pirolenhoso, que reproduz as propriedades químicas da fumaça da defumação tradicional. Assim, o processo de produção torna-se mais rápido e a borracha natural obtida possui maior pureza e maior resistência aos fungos ^[128].

2.1.2. Formulações de borracha

As propriedades gerais dos produtos de borracha são altamente dependentes do elastômero utilizado na sua fabricação. No entanto, estas propriedades podem ser modificadas e aprimoradas por meio da escolha dos ingredientes dos compostos. Alguns são adicionados para acelerar ou retardar a reticulação, outros melhoram a capacidade de processamento e outros são utilizados para melhorar as propriedades mecânicas do produto final da borracha. Além das cargas, geralmente a base de minerais, estes ingredientes, ou aditivos, podem ser classificados da

seguinte forma: agentes de cura (ou vulcanização, no caso da utilização do enxofre), aceleradores de vulcanização, ativadores de vulcanização, retardadores e inibidores de vulcanização, antidegradantes, antirreversores, plastificantes e ingredientes específicos ^[7]. Na Tabela 10, são apresentados, de modo geral, os ingredientes que são amplamente utilizados em formulações básicas e genéricas de compostos de borracha, com as faixas das quantidades utilizadas de cada composto, que são normalmente empregadas na indústria para diversas aplicações.

Tabela 10 – Componentes amplamente utilizados em formulações básicas de borrachas, com as respectivas faixas de quantidade normalmente utilizadas.

Classificação	Exemplos de componentes	Quantidade (phr)*
Borracha	Borracha natural (BN)	100
	Borracha de estireno-butadieno (SBR)	
	Elastômero de etileno-propileno-dieno (EPDM)	
Cargas	Negro de fumo	0-300
	Caulim	
	Sílica	
Plastificantes	Óleos parafínicos	0-100
	Óleos aromáticos	
Antioxidantes	Naftilaminas	0-5
	2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT)	
Ativadores de vulcanização	Óxido de zinco (ZnO)	1-15
	Ácido esteárico	
Aceleradores de vulcanização	2,2-dissulfeto de benzoatiazil (MBTS) Dissulfeto de tetrametiluram (TMTD) N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (CBS)	0,5-10
Agentes de cura	Enxofre	0,5-15
	Peróxido de dicumila (DCP)	

*partes por 100 partes em massa de borracha

Fonte: autoria própria, baseado em ^[7, 8]

Geralmente, as formulações de borracha são descritas na unidade de phr (*parts per hundred of rubber*), ou seja, as quantidades dos aditivos são determinadas em relação à quantidade fixa de 100 partes de borracha ^[7, 8].

A depender do tipo e quantidade, as cargas utilizadas nas formulações de borracha podem atribuir melhorias em propriedades como estabilidade dimensional, resistência à tração, condutividade térmica, desgaste por abrasão, entre muitas

outras. No entanto, em muitas aplicações, podem ser utilizados altos teores de cargas que não agregam propriedades à borracha. Elas são conhecidas como cargas de enchimento, que têm como finalidade diminuir o custo do produto final ^[8].

Os plastificantes podem ser considerados como aditivos de processamento, uma vez que alteram as propriedades físicas durante o processo de mistura. Eles atuam, geralmente, reduzindo o coeficiente de atrito da mistura de borracha, por meio da diminuição das interações intramoleculares das cadeias poliméricas. Sua utilização, geralmente, causa a diminuição da temperatura de transição vítrea (T_g) do elastômero ^[7, 8]. Os antioxidantes são componentes que protegem os elastômeros contra a ação do oxigênio (O_2), retardando a degradação dos mesmos, muito utilizados em composições de borracha natural ^[7, 8].

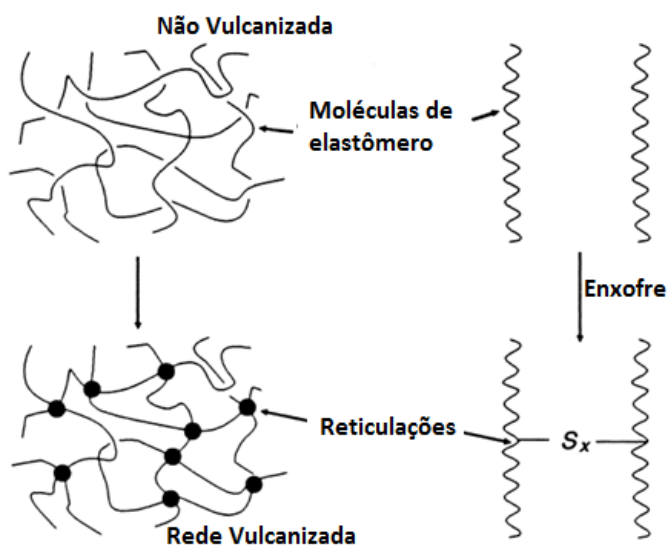
A reação de borracha com enxofre é lenta, mesmo em altas temperaturas ^[7]. Com isso, os aceleradores são componentes adicionados às composições de borracha capazes de controlar a velocidade da reação de vulcanização, de modo a se obter um índice satisfatório de reticulação da borracha, com tempo e temperatura desejados. Existem diversos tipos de aceleradores comerciais e estes são classificados de acordo com a velocidade de ação na vulcanização, que basicamente pode ser de ação lenta, média, rápida ou super-rápida ^[8]. A aplicação de certos aceleradores mais eficazes permite, em geral, uma redução dos níveis de enxofre nas composições, além de maiores taxas de vulcanização, tornando a reação mais eficiente ^[7].

Os ativadores de vulcanização são utilizados tanto na vulcanização com enxofre quanto na cura com peróxidos. Eles são substâncias que participam da reação de vulcanização, juntamente com os aceleradores, aprimorando a sinergia do sistema de cura ou de vulcanização, quando formado por acelerador e enxofre, tornando o processo mais efetivo. Os ativadores mais utilizados para os sistemas de vulcanização, formados por aceleradores e enxofre, são o óxido de zinco e ácido esteárico. Neste caso, o ácido esteárico e o óxido de zinco reagem entre si, após aquecimento, formando reversivelmente o estearato de zinco. Os radicais livres são formados, criando condições para que outras reações ocorram como a formação de radicais mono, di e polissulfeto. Estas reações irão promover interligações, unindo sítios ativos das macromoléculas com um ou mais átomos de enxofre, como será discutido no tópico a seguir ^[7, 8].

2.1.3. O processo de vulcanização da borracha natural

A reticulação é o aspecto mais importante do processamento da BN [6]. Ela é geralmente realizada pela reação com enxofre e aceleradores a uma temperatura elevada. O processo de reticulação com enxofre é denominado de vulcanização. A vulcanização transforma o polímero linear numa macromolécula tridimensional pela inserção de algumas ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas [6, 129], conforme mostrado na Figura 30.

Figura 30 – Formação de redes elastoméricas.



Fonte: [129]

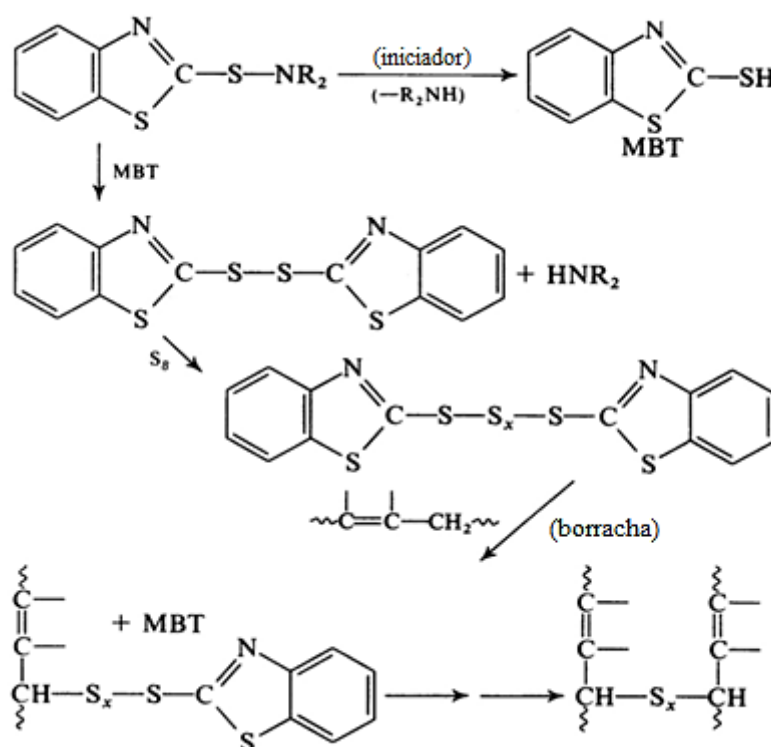
Por meio do processo de vulcanização é possível aumentar a força retrátil e reduzir a quantidade de deformação permanente após a remoção da força de deformação. Assim, a vulcanização aumenta a elasticidade enquanto diminui a plasticidade [129].

Sendo uma reação química complexa, o mecanismo de vulcanização depende dos inúmeros possíveis ativadores e aceleradores utilizados na formulação [5, 6, 129].

Genericamente, a vulcanização realizada com aceleradores pode ser descrita da seguinte forma: o acelerador reage com enxofre, gerando polissulfuretos monoméricos de estrutura $Ac-S_x-Ac$, na qual Ac é um radical orgânico derivado do acelerador (como por exemplo, o benzotiazil-). O polissulfureto monomérico interage

com a borracha para formar polissulfuretos poliméricos, por exemplo, borracha-S_x-Ac. Durante esta reação, formam-se 2-mercaptobenzotiazol (MBT), no caso do acelerador ser um derivado de benzotiazol. Quando o MBT for o acelerador para a borracha natural, ele reage formando: BT-S-S_x-S-BT e borracha-S_x-Ac. Finalmente, os polissulfuretos de borracha reagem, ou diretamente ou por meio de um intermediário, gerando reticulações borracha-S_x-borracha ^[129]. Este esquema foi mostrado na Figura 31.

Figura 31 – Esquema representando o mecanismo de vulcanização da borracha natural utilizando-se acelerador (MBT).



Fonte : ^[129]

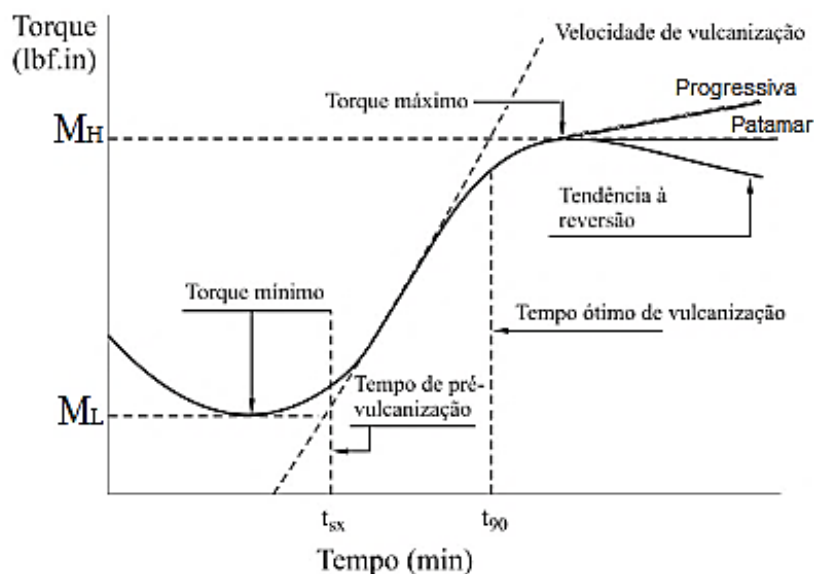
A utilização de aceleradores na vulcanização resulta em maior eficiência de reticulação e maiores taxas de reticulação da borracha. Além disso, há indícios na literatura ^[129] que, ao utilizar aceleradores nas reações de vulcanização, o enxofre se liga ao hidrocarboneto do elastômero quase que exclusivamente em posições alílicas. Este não é o caso quando a vulcanização de enxofre é realizada sem a utilização de acelerador ^[129].

Após este processo de vulcanização, obtém-se uma estrutura reticulada com propriedades aprimoradas quando comparada à borracha não vulcanizada, como:

resistência aos solventes, resistência à tração, deformação na ruptura, resistência à abrasão, elasticidade e outras propriedades mecânicas ^[130, 131].

Para se determinar os parâmetros e características de vulcanização dos compostos elastoméricos, a técnica mais utilizada na indústria da borracha é a reometria. A técnica consiste em um teste de vulcanização, no qual uma pequena amostra da composição de borracha (ainda não vulcanizada), após o processamento, é submetida ao teste reométrico, que pode ser realizado por um reômetro de disco oscilatório (ODR), por exemplo. O reômetro é formado, basicamente, por dois pratos aquecidos e um registrador de torque versus tempo, que mede a resistência oferecida (torque) pelo composto de borracha a uma oscilação de 1 a 5°. Os parâmetros de vulcanização são extraídos por meio da curva reométrica obtida durante o ensaio ^[132]. Uma curva típica e explicativa é mostrada na Figura 32.

Figura 32 – Exemplo de curva reométrica de composição de borracha (torque versus tempo)



Fonte: modificado de ^[132]

Com base nas curvas reométricas, assim como mostrado na Figura 32, podem ser determinados os valores de ^[132]:

- Torque mínimo (M_L), o qual pode indicar, razoavelmente, a viscosidade de uma composição a uma determinada temperatura de vulcanização;

- Tempo de pré-vulcanização (*scorch time*, t_{sx}), que é o tempo necessário para aumentar o torque mínimo em 1 (t_{s1}) ou 2 (t_{s2}) lbf.in, a depender do arco utilizado. O t_{sx} indica o grau de segurança do processo, ou seja, tempos de pré-vulcanização mais altos sugerem que a massa possui menores probabilidades de vulcanizar durante o processo de mistura;
- Torque máximo (M_H), o qual pode indicar, razoavelmente, o módulo e a dureza do produto vulcanizado;
- Tempo ótimo de vulcanização (t_{90}), que é o tempo necessário para que ocorra 90% de vulcanização da composição. Costuma-se utilizar este tempo como base na prensagem para a vulcanização do produto final. Ele é dado pela seguinte equação:

$$t_{90} = (M_H - M_L) \times 0,9 + M_L \quad \text{Equação 2}$$

O conhecimento desses parâmetros é fundamental para o processamento e para o estudo e controle das propriedades das formulações de borracha ^[132].

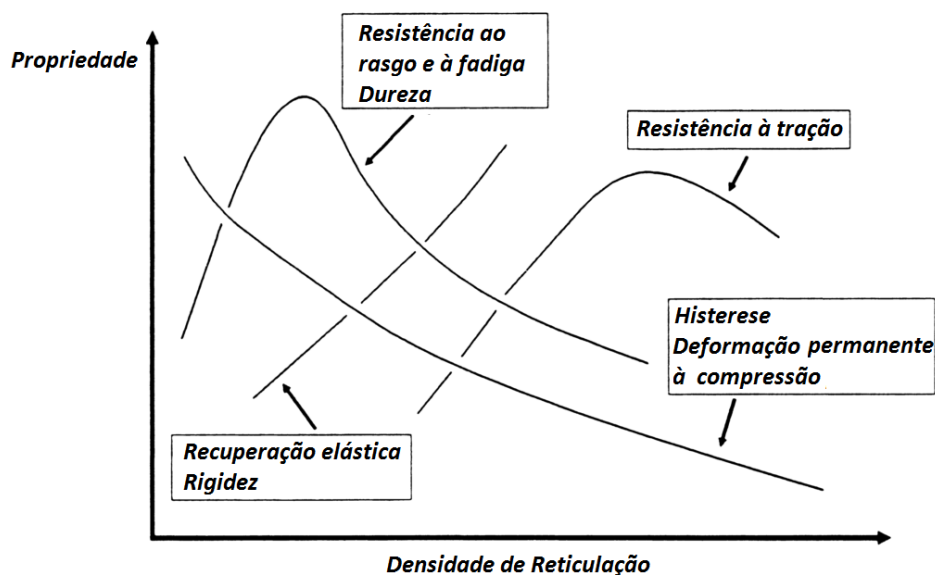
2.1.4. Propriedades da borracha natural vulcanizada

A vulcanização da borracha causa mudanças profundas em nível molecular. As macromoléculas de borracha (massa molar geralmente entre 100.000 e 500.000 daltons) tornam-se unidas por meio de ligações cruzadas espaçadas ao longo das cadeias poliméricas, com uma distância média entre as reticulações de cerca de 4.000 a 10.000 daltons. Em decorrência destas ligações, há a formação de redes tridimensionais, tornado a borracha essencialmente insolúvel em qualquer solvente, e impossível de ser processada novamente por qualquer meio que demande que ela flua como, por exemplo, em um misturador, extrusora ou calandra. Assim, é essencial que a vulcanização ocorra somente após o artefato de borracha estar em sua forma final ^[129].

As propriedades físicas da borracha natural vulcanizada dependem de vários fatores, como grau e tipo predominante de reticulação; tipo, quantidade e grau de dispersão de cargas de enchimento e/ou de reforço, presença de plastificantes, dentre outros fatores ^[6].

Os principais efeitos nas propriedades da borracha em função do aumento da densidade de ligações cruzadas (reticulação) estão representados na Figura 33 ^[129].

Figura 33 – Representação das propriedades da borracha vulcanizada em função da densidade de reticulação.



Fonte: ^[129]

Verifica-se, por meio da Figura 33, que as propriedades como dureza, resistência à tração, recuperação elástica e rigidez tendem a aumentar com maiores densidades de reticulação. Entretanto, há um ponto crítico no qual há a saturação de reticulações, e os valores dessas propriedades tendem a reduzir ^[6, 129].

Propriedades de alongamento e deformação permanente à compressão tendem a cair com o aumento da densidade de reticulação, justamente pela restrição do movimento das cadeias da borracha causada pelas ligações cruzadas ^[6, 129].

Vale ressaltar que as propriedades observadas na Figura 33 não se alteram apenas em função da densidade de ligações cruzadas. Elas também são afetadas pelo tipo de reticulação, tipo de polímero, tipo e quantidade de cargas, entre outros fatores ^[6, 129].

Há diversos estudos ^[69, 112, 133] sobre a borracha natural e suas propriedades, bem como o desenvolvimento de composições com cargas, para o aprimoramento das propriedades mecânicas e térmicas da BN. Por isso, a pesquisa sobre materiais capazes de atuar como cargas de reforço neste material se torna relevante, uma vez

que a melhoria nas propriedades da borracha natural é desejada para diversas aplicações tecnológicas [6, 7].

As fibras naturais podem ser capazes de atuar como reforço na matriz de borracha natural, uma vez que possuem alta resistência à tração, comparadas a algumas cargas sintéticas, como as fibras de vidro [13, 69, 114]. Além disso, são extraídas de fontes renováveis, e com isso pode-se obter um compósito de característica sustentável.

2.1.5. Reologia aplicada a estudos de borracha

A reologia consiste no estudo do comportamento deformacional e do fluxo de matéria submetido a tensões, em determinadas condições termodinâmicas, ao longo de um intervalo de tempo. Ela relaciona propriedades tais como elasticidade, viscosidade e plasticidade dos materiais [134].

Para os materiais poliméricos, o estudo reológico é realizado no estado fundido ou amolecido e seu comportamento consiste em fluidos viscoelásticos. Neste estado, o polímero é submetido a vários tipos de deformações, assim como no seu processamento. Com isso, é possível se estimar a morfologia e outras propriedades, por meio destas deformações. Tais deformações podem ser de diversos tipos, como de cisalhamento, quando as superfícies paralelas do polímero se deslocam uma em relação à outra; ou de extensão, quando o polímero fluido é submetido à elongação. De acordo com a magnitude e intensidade destas deformações, o polímero terá um comportamento no regime de viscoelasticidade linear (VEL) ou não linear (VENL) [134, 135].

O comportamento de VEL é considerado o mais simples. Ela é aplicável apenas quando a sollicitação mecânica inicial for, ao mesmo tempo, muito lenta e extremamente pequena, não sendo possível que a configuração de equilíbrio das macromoléculas do polímero seja perturbada. Na teoria linear de viscoelasticidade, as equações diferenciais são lineares, o que implica que a resposta do polímero (por exemplo, a deformação), a qualquer momento é diretamente proporcional ao valor de estímulo inicial (por exemplo, a tensão). A VEL é importante principalmente para o estudo da microestrutura dos materiais em seu estado de equilíbrio, sendo considerado um método coadjuvante de caracterização de morfologia [134–136].

Um dos principais ensaios realizados para se avaliar o comportamento de polímeros dentro do regime de viscoelasticidade linear (RVL) é o de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (COPA). Por meio deste ensaio, pode-se determinar propriedades dos polímeros tais como o módulo de armazenamento (G'), que consiste na resposta elástica do material, o módulo de perda (G''), referente à resposta viscosa do material, e o módulo da viscosidade complexa ($|\eta^*|$) em função da frequência de oscilação (ω). No ensaio de COPA, o material é submetido a uma deformação oscilatória ($\gamma(t)$) constante e de amplitude constante. A deformação e a tensão são defasadas por um ângulo δ em virtude do comportamento viscoelástico do polímero, como apresentado nas Equações 3 e 4^[134–136]:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad \text{Equação 3}$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad \text{Equação 4}$$

Nas quais γ_0 é a amplitude de cisalhamento, ω é a frequência de cisalhamento, t é o tempo, $\sigma(t)$ é a tensão de cisalhamento em função do tempo e σ_0 é amplitude de tensão de cisalhamento.

Uma vez calculada a tensão, dois módulos podem ser deduzido, conforme Equações 5 a 7^[136]:

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad \text{Equação 5}$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \text{sen} \delta \quad \text{Equação 6}$$

$$|\eta^*| = \frac{\sqrt{(G')^2 + (G'')^2}}{\omega} \quad \text{Equação 7}$$

Nas quais G' é o módulo de armazenamento, G'' é o módulo de perda e η^* é a viscosidade complexa.

Estas equações demonstradas são utilizadas para descrever o comportamento reológico de polímeros no RVL. A literatura^[137] reporta diversos

estudos de reologia no RVL para diferentes polímeros, visando a caracterização de compósitos poliméricos ou mesmo blendas poliméricas. Entretanto, a grande maioria destes trabalhos são utilizados para se avaliar o comportamento de polímeros termoplásticos. Para elastômeros, há menor número de estudos neste contexto, e isto pode ser devido ao tipo de equipamento necessário para realização dos ensaios de reologia em borracha. Neste caso, como se trata de materiais de alta viscosidade, há um interesse em se avaliar o comportamento reológico de borracha em baixas temperaturas, devido ao processamento da borracha ser, geralmente, realizado por alto cisalhamento, iniciado à temperatura ambiente. É necessário um reômetro que possua força suficiente para ultrapassar o torque gerado por estes materiais viscosos. Um equipamento tipicamente utilizado para análises reológicas desta natureza é o analisador de processamento de borracha (RPA), que consiste em um analisador específico para materiais elastoméricos^[132]. Na literatura^[130, 138, 139] há diversos estudos a respeito de ensaios utilizando-se o RPA, embora grande parte esteja relacionado ao comportamento de formulações de elastômeros, durante o processamento e vulcanização.

Entretanto, foram encontrados alguns estudos que utilizaram a reologia para análise de microestrutura de compósitos de borracha^[138–140]. Chen e colaboradores^[139] estudaram o efeito da substituição parcial de negro de fumo em formulações com blendas de borracha natural e borracha de estireno butadieno (SBR). Neste estudo, a reologia foi utilizada para analisar os efeitos da rede tridimensional formada pelo negro de fumo na matriz de borracha e a interação desta com a adição de NCCs. Foi demonstrado um efeito denominado efeito Payne, o qual é observado por meio de ensaio de varredura de deformação, medindo-se G' , sob condições específicas. Segundo o modelo de Payne^[141], a baixas deformações são observadas as interações carga-carga e conforme há o aumento da amplitude de deformação, essas ligações se quebram. A quantificação do efeito Payne, então, é obtida por meio da diferença entre G' em baixas e altas deformações, sendo que quanto menor o valor de ΔG , menor a quantidade de aglomerados de partículas na matriz polimérica. Com isso, o estudo de Chen e colaboradores mostrou que a substituição de 10 phr de NCCs nos compósitos de BN/SBR e 45 phr de negro de fumo, utilizando-se 4 phr de compatibilizante do tipo hexamina, obteve maior desempenho, apresentando maiores valores de G' , tanto para baixas como altas amplitudes de deformação, indicando alta dispersão das partículas na matriz

polimérica, o que foi verificado em outros ensaios como densidade de ligações cruzadas e de tração.

Outro estudo que utilizou a reologia no regime de viscoelasticidade linear para avaliar microestrutura de compósitos de matriz de borracha foi realizado por He e colaboradores ^[142]. Neste estudo foi realizado o ensaio de COPA para compósitos de borracha natural epoxidada (BNE) reforçados com grafeno, para se avaliar a interação entre carga e matriz. Os resultados do estudo mostraram que o grafeno foi capaz de formar uma rede tridimensional ao longo da matriz, evidenciada, principalmente, pelos altos módulos de G' apresentados pelo compósito, além da diminuição da inclinação das curvas de G' e G'' e predominância das curvas de G' em relação as de G'' , quando comparadas com as curvas da fase matriz. Estes resultados indicam predominância do comportamento elástico nos compósitos, decorrente da restrição na mobilidade das cadeias poliméricas, causada pela rede de grafeno.

Com isso, é possível observar que estudos reológicos de compósitos poliméricos são ferramentas importantes para a avaliação da morfologia dos mesmos, e que em conjunto com as análises mecânicas, por exemplo, podem ser utilizados para o entendimento das interações carga-matriz e carga-carga dos compósitos analisados.

2.2. Compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras lignocelulósicas

Cada vez mais há um interesse crescente na utilização de materiais ambientalmente sustentáveis, como a madeira, não apenas como materiais de construção ou como matéria-prima para a produção de celulose e papel, mas também como uma nova matéria-prima para o desenvolvimento de materiais compósitos avançados com propriedades específicas ^[33]. A celulose, em geral, apresenta algumas vantagens conhecidas, como custo baixo, baixa densidade, caráter renovável, alta resistência mecânica, disponibilidade em diversas formas em todo o mundo, superfície reativa e possibilidade de geração de energia sem resíduos, após queima no final de seu ciclo de vida ^[33].

A maioria dos materiais poliméricos não são adequados para aplicações que exigem alta resistência mecânica, devido à baixa resistência à tração na ruptura,

rigidez e baixa estabilidade dimensional em comparação, por exemplo, com os materiais metálicos. No entanto, as fibras celulósicas possuem alta resistência e rigidez, mas são difíceis de serem aplicadas sozinhas devido à sua estrutura fibrosa. Em compósitos poliméricos, as fibras fornecem força e rigidez à sua estrutura, enquanto a matriz polimérica atua como adesivo para manter as fibras no lugar, de modo que possam ser componentes estruturais do material compósito ^[10].

Para utilizar essas fibras lignocelulósicas em compósitos poliméricos, a remoção da lignina e de outros materiais amorfos muitas vezes é necessária para permitir a separação das fibrilas de sua estrutura, aumentando a área superficial das fibras e possibilitando o aumento das interações reforço-matriz ^[10, 13]. Os procedimentos mais comuns para remover esses materiais envolvem os tratamentos de mercerização e branqueamento das fibras ^[13, 114, 117].

As fibras tratadas podem ser utilizadas como reforço para diferentes tipos de compósitos poliméricos, tais como polipropileno (PP) ^[105, 116], resina epóxi ^[117, 143, 144] e poli(ácido láctico) (PLA) ^[107, 118].

O estudo de Marques e colaboradores ^[105] verificou que, por meio da análise térmica dinâmico-mecânica (DTMA), a adição de 10% de fibras de curauá tratadas em matriz de PP foram capazes de aumentar em 50% os módulos de armazenamento (E') e de perda (E''), comparando-se ao polímero puro, indicando a ocorrência de fortes interações entre fibra e matriz, após o tratamento para retirada da lignina e hemicelulose das fibras.

Somashekar e Shanthakuma ^[117] estudaram o efeito nas propriedades da matriz de epóxi com a adição de fibras de sisal. A resistência à tração na ruptura, o módulo de elasticidade e a deformação dos materiais compósitos aumentaram com a adição de 15% e 20% em massa de fibras de sisal, comparando-se com o polímero puro, sendo este efeito mais evidente para as fibras tratadas com solução alcalina. A adição de 20% em massa de fibras também foi capaz de aumentar cerca de quatro a cinco vezes a resistência ao impacto dos compósitos, quando comparados ao epóxi sem fibras.

Cai e colaboradores ^[144] reportaram um estudo sobre o efeito do tratamento alcalino das fibras de abacá nas interações interfaciais em compósitos de epóxi reforçados com estas fibras. Foi observado que as fibras de abacá tratadas com 5% em massa de NaOH apresentaram excelente adesão interfacial com a resina epóxi. Maiores concentrações de NaOH diminuíram a cristalinidade da celulose e

resultaram na fraca adesão das fibras com a resina. Os resultados indicaram que os tratamentos alcalinos de baixa concentração são altamente benéficos para melhorar as propriedades da superfície e o desempenho das fibras de abacá para aplicações em compósitos.

Já Gunti e colaboradores ^[107, 118] estudaram o efeito de diferentes fibras vegetais (juta, sisal e grama-elefante) nas propriedades de compósitos de matriz de PLA. Os estudos demonstraram que a adição de fibras (de 5 a 20% em massa) aumentou consideravelmente a tensão na ruptura e módulo de elasticidade do PLA. Verificou-se ainda que este aumento foi mais pronunciado quando as fibras foram submetidas a tratamento com NaOH e peróxido de hidrogênio (H₂O₂), sendo que para baixas concentrações de fibras, destacou-se as propriedades mecânicas dos compósitos reforçados com grama-elefante.

Diversas pesquisas foram realizadas também em relação a compósitos de borracha natural reforçada com fibras vegetais. Além de possuir cunho sustentável, por se basear em matérias-primas de fontes renováveis, o reforço de um elastômero com fibras vegetais combina o comportamento elástico da borracha com a resistência e rigidez das fibras. As fibras curtas também são utilizadas para melhorar ou modificar certas propriedades termodinâmicas da borracha para aplicações específicas ou para reduzir o custo dos artigos fabricados ^[9]. A seguir serão relatados, mais especificamente, os compósitos de borracha natural reforçados com fibras vegetais.

2.3. Compósitos baseados em borracha natural e fibras lignocelulósicas

Os efeitos esperados do reforço de fibras curtas sobre as propriedades mecânicas dos compósitos de borracha natural vulcanizada incluem maior módulo de elasticidade, maior resistência à tração, aumento da dureza, aumento substancial na resistência ao rasgo, com altas interações interfaciais entre as fibras e a BN para altas concentrações de fibras. Entretanto, é esperada a diminuição da deformação na ruptura, em relação à fase borracha pura ^[9, 145]. As concentrações de cargas de reforço mais elevadas, geralmente, aumentam a resistência mecânica, entretanto há um limite crítico da quantidade de fibras nos compósitos, a partir do qual as propriedades mecânicas tendem a diminuir. Este limite varia diretamente com a

razão de aspecto da fibra. A rigidez de compósitos de fibras curtas aumentam com a concentração de fibras, embora possa ser um comportamento não linear^[9].

Na literatura, há diversos estudos que obtiveram compósitos de borracha natural vulcanizada, com a adição de vários tipos de fibras naturais, como as fibras da folha do abacaxizeiro^[146, 147] (em inglês, *pineapple leaf fiber – PALF*), farelo de trigo^[148], fibra de ixora^[149] (em inglês, *isora fiber*), fibra de juta^[15], fibra de grama^[150] e fibras de sisal e coco^[151]. Os trabalhos estudam as influências da adição de fibras na matriz de BN, no geral, por meio da caracterização dos compósitos, utilizando ensaios mecânicos e dinâmico-mecânicos e análise morfológica. Também estudam a influência do tratamento das fibras nas propriedades dos compósitos de borracha natural.

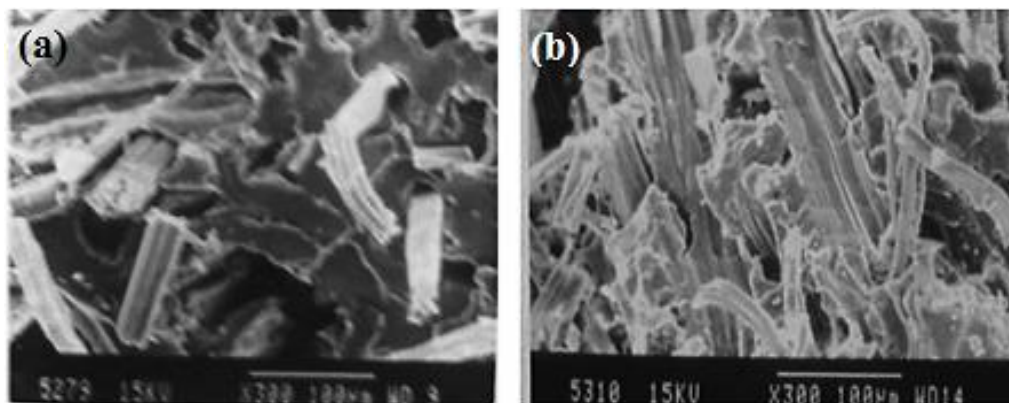
Pittayavinai e colaboradores^[146] estudaram o efeito da manipulação da densidade de ligações cruzadas das borrachas naturais contendo fibras da folha do abacaxizeiro (10 phr) e negro de fumo (até 30 phr). Foi verificado que as fibras alteraram a curva de tensão em função da deformação na região de baixa deformação, enquanto que a variação das quantidades de enxofre e negro de fumo afetaram a curva nas regiões de alta deformação.

Em outro estudo, Formela e colaboradores^[148] reportaram as propriedades dos biocompósitos de borracha natural e farelo de trigo com composições que variaram de 10 a 50 phr de carga. Este estudo relatou um aumento no módulo de elasticidade dos compósitos com a adição das fibras. Deste modo, segundo o estudo, as fibras podem causar a cristalização induzida por deformação na borracha natural. Além disso, os resultados mostraram que o farelo de trigo teve uma influência benéfica no processamento e nas propriedades físico-mecânicas dos biocompósitos.

Mathew e Joseph^[149] obtiveram compósitos de matriz de borracha natural reforçados com fibras de ixora em quantidades de 0 e 40 phr. Foram avaliados os efeitos do comprimento das fibras (de 6 a 14 mm), do tratamento das fibras com solução de NaOH a 5%, por 4 horas, orientação das fibras e a adição de agente de ligação (resina de resorcinol-formaldeído). As misturas contendo 30 phr de fibra com agente de ligação apresentaram propriedades mecânicas como a resistência à tração na ruptura, a resistência ao rasgo e o módulo a 300% de deformação superiores a todos os outros compósitos. Verificou-se ainda que a orientação longitudinal das fibras e o comprimento (10 mm) apresentaram fortes influências

para o aprimoramento dessas propriedades. Estudos de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizados, conforme mostrado na Figura 34.

Figura 34 – Imagens de MEV das superfícies de fratura após ensaio de tração de compósitos de NR contendo: fibra não tratada sem agente de ligação (a) e fibra tratada com agente de ligação (b).



Fonte: ^[149]

Neste trabalho, a análise morfológica indicou que a ligação entre fibra e borracha foi melhorada com as fibras tratadas e com a utilização de agente de ligação. Entretanto, houve uma significativa diminuição da deformação para todos os compósitos, quando adicionadas as fibras na matriz de BN ^[149].

Datta e Wloch ^[15] estudaram o efeito da adição de fibra de juta curtas sem tratamento em matriz de BN. As propriedades mecânicas, tais como resistência à tração na ruptura e resistência ao rasgo, foram ligeiramente superiores para compósitos contendo 2,5 e 5 phr de fibras de juta curtas, em comparação com a BN pura, o que foi atribuído a uma boa dispersão e interação de superfície das fibras na matriz de borracha. Uma maior adição de fibras de juta (7,5 e 10 phr) resultou na diminuição dessas propriedades, o que foi atribuído ao fato da maior adição de fibras ter causado uma redução dos movimentos das cadeias de borracha e à formação de aglomerados de fibras na estrutura dos compósitos, confirmados por MEV. Observou-se também que a adição das fibras aumentou o módulo a 100, 200 e 300% de deformação, dureza e resistência à abrasão, para todas as composições. Porém, a deformação na ruptura diminuiu em todas as composições com adição de fibra de juta, em relação à borracha natural pura.

Deste modo, é possível notar algumas tendências na variação das propriedades da borracha natural após adição de fibras vegetais, para alguns teores de fibra estudados, como: aumento dos módulos, da resistência à tração na ruptura

e da resistência ao rasgo. Os compósitos também apresentaram melhoria na interação fibra-matriz, após os procedimentos de mercerização e branqueamento das fibras. No entanto, foi observada redução na elasticidade dos compósitos, em relação à borracha pura, para todas as quantidades de fibra estudadas [109].

Por essa razão, a nanocelulose se mostrou promissora em aplicações como reforço, não só para borracha natural, mas também para outras matrizes poliméricas. Isto se deve ao fato de que os NCCs possuem maior capacidade de reforço, sobretudo pela maior cristalinidade, comparada às fibras vegetais, e por apresentar dimensões em escala nanométrica. Deste modo, a maior área de superfície dos NCCs pode contribuir para um aumento das interações entre a carga e matriz polimérica. Dependendo do grau de dispersão e da força de adesão entre a nanocelulose e a matriz polimérica, é possível se obter compósitos com valores de módulo superiores ao da fase matriz, sem prejudicar significativamente a capacidade de deformação da mesma [109]. O tópico seguinte descreve os nanocompósitos reforçados com nanocelulose.

2.4. Polímeros reforçados com nanocelulose

Desde o primeiro trabalho sobre a utilização de nanocelulose em nanocompósitos de matriz de poli(estireno-co-butil-acrilato) por Favier e colaboradores [76], em 1995, a nanocelulose atraiu e continua a atrair grande interesse na área de nanocompósitos, devido às suas propriedades intrínsecas como dimensões em nanoescala, grande área superficial, morfologia única, baixa densidade e alta resistência mecânica [32], como já discutido anteriormente.

A partir de então, inúmeros trabalhos estudaram a utilização de nanocelulose como reforço para diversos tipos de matrizes poliméricas, como o PLA [52], resina epóxi [152], polipropileno [153, 154], hidroxipropilcelulose [62], dentre muitas outras matrizes [25, 37]. No geral, a adição da nanocelulose em matrizes poliméricas gerou propriedades mecânicas superiores, como módulo de elasticidade e resistência à tração na ruptura, utilizando-se pequenas quantidades de carga (menores que 5% em massa). No entanto, muitos trabalhos reportaram que, para algumas composições, a nanocelulose formou aglomerados ao longo da matriz polimérica, prejudicando, assim, as propriedades citadas, além de diminuir a deformação na ruptura dos compósitos, comparados às matrizes poliméricas puras [52, 153, 154].

De fato, as propriedades mecânicas excepcionais dos nanocompósitos de polímeros reforçados com a nanocelulose são garantidas com a formação de uma rede contínua de nanopartículas ao longo da matriz polimérica, gerada por um mecanismo de percolação ^[109].

Este mecanismo baseia-se numa teoria estatística, aplicada a qualquer sistema envolvendo um grande número de partículas que possam estar conectadas. O objetivo da teoria estatística é prever o comportamento de um conjunto de partículas parcialmente conectadas. Variando o número de conexões, esse mecanismo permite descrever a transição de um estado de conexões parciais e conexões infinitas. O limite de percolação é definido como a fração de volume crítico que separa esses dois estados. A utilização desse mecanismo para descrever e prever o comportamento mecânico dos compósitos reforçados com nanocristais de celulose sugere a formação de uma rede rígida de nanocristais que deve ser responsável pelo elevado efeito de reforço dessas partículas ^[109, 155].

O limite de percolação da nanocelulose em matriz polimérica pode ser determinado teoricamente, por meio da Equação 8 ^[109]:

$$V_{Rc} = \frac{0,7}{L/d} \quad \text{Equação 8}$$

Na qual V_{Rc} é a fração volumétrica necessária para atingir o limite de percolação, e L/d é a razão de aspecto média dos nanocristais ^[109].

Este cálculo pode ajudar a identificar os nanocristais que pertencem efetivamente a rede de percolação. Para nanocristais de celulose extraídos de palha de trigo ^[156], por exemplo, com razão de aspecto de 45, o valor de V_{Rc} foi de cerca de 2% em volume. No entanto, verificou-se que o limite de percolação calculado para uma distribuição de comprimento não uniforme das partículas é menor que o calculado para uma distribuição de comprimento uniforme, com o mesmo valor médio de comprimento ^[109].

Vale ressaltar que este cálculo é teórico, e supõe que as partículas possuem formato cilíndrico, em condições ideais de dispersão. Os valores do limite de percolação podem variar de acordo com vários parâmetros, como interações entre partículas, orientação e tratamento de superfície, podendo, na prática, modificar o

valor do limite de percolação. ^[109, 155] Tendo em vista essa teoria, o tópico seguinte abordará o tema específico de nanocompósitos de borracha natural e nanocelulose.

2.4.1. Nanocompósitos baseados em borracha natural e nanocelulose

O reforço da borracha natural com nanocelulose combina o comportamento elástico da borracha vulcanizada com a alta resistência mecânica e a rigidez da nanocelulose, podendo gerar nanocompósitos com propriedades superiores, se comparados com compósitos tradicionais. ^[9, 25] Na literatura, há diversos estudos abordando o tema de nanocompósitos baseados em BN e nanocelulose extraída de fontes naturais, como fibras vegetais, bactérias ou pequenos animais marinhos.

Estes estudos reportam que, no geral, as fibras vegetais são moídas e tratadas por mercerização e branqueamento. A etapa de obtenção da nanocelulose também segue certa tendência. Neste caso, para a obtenção de NCCs, geralmente é realizada a hidrólise ácida com ácido sulfúrico, com concentrações variando de 40 a 65% (m/m) ^[69, 89, 120].

Para a obtenção de nanocompósitos de matriz de BN reforçados com nanocelulose, é possível observar que grande parte dos trabalhos mistura as suspensões dos nanocristais diretamente no látex, antes da etapa de coagulação e/ou secagem. Diversos trabalhos estudam os nanocompósitos de BN não vulcanizada, porém alguns estudos reportam estudos de formulações vulcanizadas ^[20, 104, 119, 120, 157, 158].

Visakh e colaboradores ^[120] estudaram nanocompósitos de BN com NCCs extraídos do resíduo de polpa de bambu, gerado pela produção de jornais. Os compósitos foram obtidos pela mistura dos NCCs em látex, seguido de coagulação e processamento em cilindro e vulcanização por prensagem. Os ensaios de tração dos nanocompósitos apresentaram valores de módulo de elasticidade maiores quando adicionados os NCCs, acompanhada por uma pequena diminuição da deformação na ruptura. O nanocompósito com 10% (m/m) de NCCs apresentou resistência à tração na ruptura de 17,8 MPa, módulo de elasticidade de 3,8 MPa e deformação na ruptura de 455%, enquanto que a BN pura apresentou 9,2 MPa, 1,7 MPa e 554% para estes valores, respectivamente. O estudo térmico dinâmico mecânico (DMTA) dos nanocompósitos apresentou um módulo de armazenamento maior, além de uma ligeira mudança positiva na posição do pico tan delta conforme o aumento da

concentração de NCCs na BN, indicando boa interação entre as partículas e a matriz de borracha.

Thomas M. e colaboradores ^[104] reportaram estudo de fibras de nanocelulose isoladas a partir de fibras de juta brutas pelo processo de explosão a vapor. Esta nanocelulose foi utilizada como reforço em látex de BN, misturando-se a este juntamente com agentes de reticulação para preparar filmes de nanocompósitos. A adição de 3% de nanocelulose na BN foi capaz de aumentar o módulo de Young de 1,3 para 3,8 MPa, e uma drástica diminuição do alongamento de 860% para 410%. Um mecanismo é sugerido para a formação do complexo Zn-celulose. Baseando-se nas microscopias obtidas por MET dos nanocompósitos e também pelos ensaios mecânicos, um mecanismo foi sugerido para a formação de um complexo formado entre o ZnO presente na formulação e as NFCs, chamado de Zn-celulose. Segundo os autores, a rede tridimensional de nanofibras de celulose (rede de celulose/celulose e rede Zn/celulose) na matriz de BN desempenha um papel importante na melhoria das propriedades dos nanocompósitos vulcanizados.

Cao L. e colaboradores ^[119] realizaram estudo sobre compósitos de BN com nanocristais de celulose extraídos de tunicados. A fim de melhorar as interações interfaciais entre NCCs e borracha, a modificação da borracha natural foi realizada via reação de epoxidação. Os nanocompósitos de borracha foram produzidos por mistura em látex, processamento em cilindro e vulcanização em prensa. A adição dos NCCs aumentou a resistência a tração, de cerca de 15 para 23 MPa, adicionando-se 10 phr de NCCs à BN. Entretanto o alongamento diminuiu de 700 para cerca de 450%. Os valores de densidade de ligações cruzada aumentaram com a adição de NCCs, e os autores relatam que comparado com os nanocompósitos de BN, houve ligação de hidrogênio entre BN epoxidada e os NCCs, o que levou à maior dispersão dos nanocristais e melhor adesão interfacial entre carga-matriz.

Venugopal e colaboradores ^[20] estudaram compósitos de borracha com nanofibras de celulose extraídas da casca de coco por hidrólise ácida. Os compósitos foram preparados por mistura em látex, coagulação química, processamento em misturador fechado e vulcanização em prensa. A resistência à tração, resistência ao rasgo e módulo a 300% de alongamento aumentaram significativamente para os nanocompósitos com a adição da nanocelulose, enquanto o alongamento na ruptura diminuiu. O inchamento em tolueno diminuiu para os

compósitos em comparação à borracha pura, indicando a restrição na mobilidade da cadeia polimérica pela nanocelulose presente na matriz de BN.

Blanchard R. e colaboradores^[158] investigaram o efeito dos nanocristais de celulose nas propriedades de reforço, reticulação e barreira a solventes de filmes de látex de borracha natural levemente reticulada para aplicação em luvas. Para isso, os NCCs, obtidos comercialmente, foram dispersos em látex, assim como os aditivos de vulcanização. Os filmes foram preparados por coagulação química, com diferentes soluções, e vulcanização em estufa. Os autores reportam que a incorporação de NCCs no látex levou a uma melhoria significativa na resistência à tração, partindo de cerca de 2 para 7 MPa, e no módulo de 3 para 11 kPa, adicionando-se 5 phr de NCCs, enquanto o alongamento à ruptura diminuiu de 600 para cerca de 500%. Além disso, foi observado um aumento na densidade de ligações cruzadas dos filmes de BN com a incorporação de NCCs, que foi observada por meio do ensaio de inchamento com tolueno. Os autores atribuem esses resultados à alta dispersão dos NCCs e à melhora da dispersão do ZnO na dispersão de latex causada pela incorporação dos NCCs, devido à formação de complexos de Zn-NCCs. Os filmes finos de nanocompósitos mostraram baixa permeabilidade a um vapor de solvente não polar, como o tetra-hidrofurano (THF), mas aumentaram a permeabilidade ao vapor de água, permitindo a aplicação deste material em luvas onde a permeação da transpiração das mãos é permitida, evitando a passagem de solventes não polares.

Verifica-se, em geral, que a adição de nanocelulose na BN, em comparação com a BN pura, aumenta o módulo E' nos ensaios dinâmico-mecânicos, aumenta a resistência à tração e módulo de elasticidade dos compósitos de borracha. No entanto, na maioria dos estudos é observada uma diminuição significativa da deformação na ruptura dos compósitos com a adição de nanocelulose^[89, 104, 119, 120, 157, 159]. Este fato pode estar associado dispersão insuficiente dos NCCs na matriz de BN, formação de aglomerados de partículas ao longo da matriz de BN, causada pelas fortes interações carga-carga, dificultando a formação da rede de percolação das nanopartículas ao longo da matriz de borracha natural.^[109]

3. MATERIAIS E MÉTODOS (CAPÍTULO II)

Os materiais utilizados nesta etapa do trabalho, bem como o procedimento experimental utilizado para caracterizá-los, são apresentados nos itens a seguir.

3.1. Materiais

O látex centrifugado a 60% em massa de borracha natural, com alto teor de amônia, foi adquirido na empresa Du Látex. O laudo técnico enviado pela empresa é apresentado na Tabela 11.

Tabela 11 – Laudo técnico do látex adquirido da empresa Du Látex.

Requisitos	Valores
Sólidos Totais	61,5%
Borracha Seca (DRC)	60%
Diferença entre sólidos totais e borracha seca	1,5%
NH ₃	0,60%
pH	10,40
Ácidos graxos voláteis (VFA)	<0,0001%

Fonte: fornecido pela empresa Du Látex

O óleo antioxidante Protetox NS[®] (fenol estirenado) foi fornecido pela empresa Proquitech. Os demais aditivos utilizados na formulação da borracha natural foram doados pela empresa Borrachas Esper. Os reagentes químicos foram adquiridos em empresas de produtos para laboratórios, e utilizados como recebidos.

3.2. Procedimento experimental

3.2.1. Caracterizações do látex de borracha natural

Para verificação das propriedades do látex de borracha natural comercial utilizado neste trabalho, foram realizadas algumas caracterizações descritas nos itens a seguir. Para a determinação do extrato acetônico (item 3.2.1.3.), teor de cinzas (item 3.2.1.4.) e viscosidade Mooney (item 3.2.1.5.), o látex foi coagulado

com ácido acético a 3 mol/L, lavado por cinco dias e seco em estufa a 55 °C por 72 horas.

3.2.1.1. Determinação do teor de sólidos totais contidos no látex

O teor de sólidos totais do látex centrifugado comercial utilizado neste trabalho foi determinado baseando-se na norma NBR ISO 124. Deste modo, cerca de 10 mL de látex foram previamente pesados à temperatura ambiente, e, posteriormente, submetidos à temperatura de 70 °C por 16 horas em estufa. Em seguida, a amostra foi resfriada à temperatura ambiente e foi novamente pesada. O teor de sólidos totais (TSC), expresso em porcentagem, foi calculado utilizando-se a Equação 9.

$$TSC = \frac{m_1}{m_0} \times 100 \quad \text{Equação 9}$$

Na qual m_0 é a massa do látex antes da secagem e m_1 é a massa de látex após a secagem. O experimento foi realizado em triplicata. O valor obtido foi comparado ao valor fornecido pela empresa (Tabela 11).

3.2.1.2. Determinação do teor de borracha seca contido no látex

O teor de borracha seca do látex centrifugado comercial utilizado neste trabalho foi determinado baseando-se na norma NBR ISO 126. Primeiramente cerca de 15 g do látex foram pesados. Em seguida, a amostra foi diluída adicionando-se água deionizada de modo que se obtivesse cerca de 20% (em massa) de teor de sólidos totais na dispersão. Após homogeneização, o látex diluído foi coagulado com ácido acético a 20 g/L. A borracha coagulada foi laminada em cilindro para diminuição da espessura e lavada em água destilada. Logo após, a borracha foi seca em estufa por 48h a 70 °C, resfriada à temperatura ambiente e pesada. O teor de borracha seca foi calculado pela razão percentual entre a massa de borracha seca e a massa inicial do látex. O experimento foi realizado em triplicata. O valor obtido foi comparado ao valor fornecido pela empresa (Tabela 11).

3.2.1.3. Determinação do extrato acetônico da borracha natural

O extrato acetônico da borracha natural crua foi determinado com base na norma ASTM D297. Para essa análise, 2 g de borracha natural foram adicionados em um extrator tipo Soxhlet e a extração com acetona foi realizada por um período de 16 horas. O procedimento foi realizado em duplicata. A acetona após extração foi removida por evaporação em banho-maria e posteriormente o extrato seco foi pesado. O extrato acetônico, expresso em porcentagem, foi calculado utilizando-se a Equação 10.

$$\text{Extrato acetônico} = \frac{m_A}{m_B} \times 100 \quad \text{Equação 10}$$

Sendo m_A a massa do extrato após secagem e m_B a massa de borracha natural antes da extração.

3.2.1.4. Teor de Cinzas

O teor de cinzas da borracha natural foi determinado com base na norma ASTM D297. Três amostras de borracha coagulada seca de cerca de 1 g foram picotadas, pesadas, e colocadas em cadinhos de porcelana, previamente calcinados por 30 minutos a 570 °C, e levados ao forno tipo mufla. As amostras foram calcinadas a 570 °C, por 1 hora com a porta da mufla completamente fechada, e por mais 30 minutos com a porta ligeiramente aberta. Por fim, determinou-se a massa de cinzas residuais nos cadinhos e calculou-se o teor de cinzas por meio da Equação 11.

$$\text{Teor de cinzas} = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad \text{Equação 11}$$

Na qual m_i é a massa da borracha natural seca antes da calcinação e m_f é a massa de cinzas residuais após calcinação.

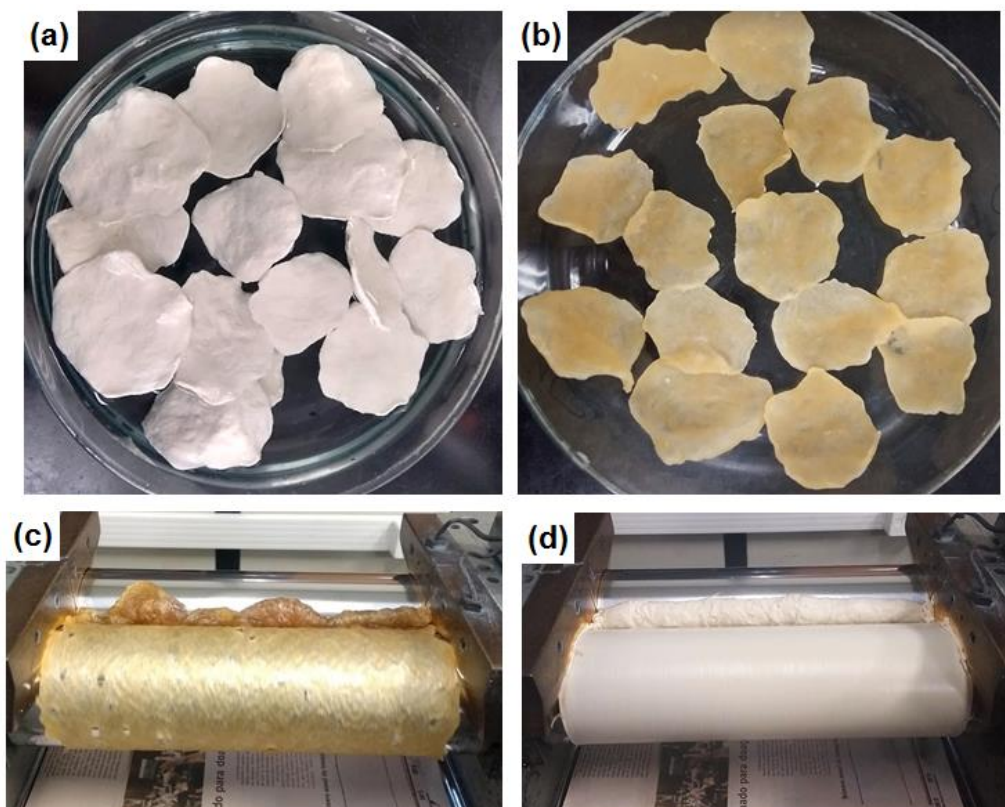
3.2.1.5. Viscosidade Mooney

A viscosidade Mooney (VR) da borracha natural crua foi medida utilizando-se um viscosímetro de disco rotativo de cisalhamento (viscosímetro Mooney, marca *Alpha Technologies*), com rotor grande (tipo L), baseando-se na norma ABNT NBR ISSO 289-1. O tempo de ensaio foi de 4 minutos à temperatura de 100 °C e tempo de pré-aquecimento de 1 minuto. Para a análise, foram utilizados cerca de 30 g de borracha natural. Para que a BN envolvesse o rotor, a amostra foi preparada no formato de dois discos com cerca de 50 mm de diâmetro, 6 mm de espessura, sendo que um dos discos obtinha um furo central de 8 mm de diâmetro.

3.2.2. Obtenção dos compósitos de borracha natural e fibras de juta brutas, branqueadas ou NCCs

Os compósitos de BN foram obtidos misturando-se uma dispersão aquosa de cerca de 2% em massa de fibras de juta brutas, ou fibras branqueadas ou NCCs, (obtidos conforme capítulo anterior), com látex de BN (60% em massa) para que as concentrações de carga atingissem 2,5, 5 e 10 phr. As misturas foram dispersas utilizando um dispersor Ultra Turrax (IKA) a 10000 rpm durante 5 minutos e logo após foram misturadas por mais 1 hora utilizando-se um misturador mecânico a 300 rpm. Em seguida, a coagulação foi realizada adicionando ácido acético suficiente (3 mol/L) a pequenas porções de misturas de látex até a completa solidificação da borracha. Na Figura 35 (a), foi mostrada a fotografia da mistura de borracha natural com 10 phr de NCCs logo após a etapa de coagulação. Em seguida, as borrachas foram imersas em água deionizada por cinco dias para completa neutralização, substituindo-se a água da lavagem duas vezes ao dia. Logo após, as misturas foram secas em estufa de ar circulante por 72 horas a 55 °C. Na Figura 35(b), foi mostrada a amostra de borracha natural com 10 phr de NCCs após a etapa de secagem.

Figura 35 – Fotografias da BN com 10 phr de NCCs, após o processo de: coagulação (a); secagem em estufa (b); mastigação da BN em cilindro (c); processamento da formulação em cilindro (d).



A mistura das formulações foi realizada em cilindro de laboratório, com a formulação básica apresentada na Tabela 12.

Tabela 12 - Formulação básica da borracha natural.

Materiais	Partes
Borracha natural	100
Fibras de juta (natural ou branqueadas); ou NCCs	0–10
Óleo Plastificante ^a	1,5
Óleo Antioxidante ^b	1
Óxido de zinco	5
Ácido esteárico	2
Enxofre	2
CBS ^c	0,8
ZBEC ^d	0,15

^a óleo parafínico; ^b fenol estirenado; ^c N-Ciclohexil-Benzotiazil-Sulfenamida; ^d Dibenzilditiocarbamato de Zinco.

Primeiro, a BN foi mastigada por 5 min [Figura 35(c)], em seguida, os componentes apresentados na Tabela 12 foram adicionados na ordem apresentada, com tempos de mistura de 3 a 5 minutos para cada componente. Na Figura 35(d), é mostrada a fotografia do compósito de BN com 10 phr durante o processamento. Por fim, as amostras foram vulcanizadas em molde de 2 mm de espessura, a 150 °C, numa prensa hidráulica a 20 MPa de pressão de fechamento, utilizando os tempos de vulcanização (t_{90}) determinados por reometria, conforme descrito no item 3.2.3.1. Na Tabela 13, está apresentada a nomenclatura adotada para os compósitos obtidos.

Tabela 13 – Nomenclatura adotada para designar os diferentes compósitos obtidos.

Nomenclatura	Descrição da amostra
BN pura	BN não reforçada com fibras
BN + FJ 2,5	BN com 2,5 phr de fibras de juta brutas
BN + FJ 5	BN com 5 phr de fibras de juta brutas
BN + FJ 10	BN com 10 phr de fibras de juta brutas
BN + FJB 2,5	BN com 2,5 phr de fibras de juta branqueadas
BN + FJB 5	BN com 5 phr de fibras de juta branqueadas
BN + FJB 10	BN com 10 phr de fibras de juta branqueadas
BN + NCCs-S50% 2,5	BN com 2,5 phr de NCCs obtidos com H ₂ SO ₄ (NCCs-50%-75min)
BN + NCCs-S50% 5	BN com 5 phr de NCCs obtidos com H ₂ SO ₄ (NCCs-50%-75min)
BN + NCCs-S50% 10	BN com 10 phr de NCCs obtidos com H ₂ SO ₄ (NCCs-50%-75min)
BN + NCCs-S55% 2,5	BN com 2,5 phr de NCCs obtidos com H ₂ SO ₄ (NCCs-55%-60 min)
BN + NCCs-S55% 5	BN com 5 phr de NCCs obtidos com H ₂ SO ₄ (NCCs-55%-60 min)
BN + NCCs-S55% 10	BN com 10 phr de NCCs obtidos com H ₂ SO ₄ (NCCs-55%-60min)
BN + NCCs-HPO 2,5	BN com 2,5 phr de NCCs obtidos com H ₃ PO ₄ (NCCs-HPO)
BN + NCCs-HPO 5	BN com 5 phr de NCCs obtidos com H ₃ PO ₄ (NCCs-HPO)
BN + NCCs-HPO 10	BN com 10 phr de NCCs obtidos com H ₃ PO ₄ (NCCs-HPO)

3.2.3. Caracterização dos compósitos vulcanizados de borracha natural e fibras de juta brutas, branqueadas ou NCCs

As técnicas de caracterização dos compósitos de BN reforçados com fibras de juta brutas, branqueadas ou nanocristais de celulose obtidos neste trabalho são descritas nos itens a seguir.

3.2.3.1. Características de vulcanização por reometria

Após o processamento em cilindro aberto, a borracha natural pura e os compósitos foram submetidos à análise de reometria utilizando-se um reômetro de disco oscilatório da marca Team, baseando-se na norma ASTM D2084-11. Cerca de 10 g de borracha foram inseridas na câmara, por 10 min, a 160 °C e arco de 1°. As curvas reométricas foram analisadas para se determinar os principais parâmetros de vulcanização, como o tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) e os torques máximo (M_H) e mínimo (M_L).

3.2.3.2. Ensaio de tração

Os ensaios de tração foram realizados para as amostras da borracha natural e para os compósitos, baseando-se na norma ASTM D412-16. Foi utilizada uma máquina de ensaio universal (Kratos, modelo DEK) equipada com um extensômetro de contato. Utilizou-se uma velocidade de deslocamento de garras de 500 mm/min e célula de carga de 500 N. Os corpos de prova da BN pura e dos compósitos foram cortados com faca padrão, de acordo a norma (dimensões B), após a prensagem de placas de 2 mm de espessura, conforme descrito no item 3.2.2. Foram realizadas no mínimo cinco medidas para cada composição e os resultados apresentados são as médias dos valores obtidos, com seus respectivos desvios padrão.

Para auxiliar na interpretação dos resultados dos ensaios de tração, os valores das propriedades foram submetidos à análise de variância (ANOVA). A diferença das médias foram julgadas estatisticamente ao nível de significância de 5% ($p < 0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

3.2.3.3. Dureza Shore A

A dureza da borracha natural e dos compósitos foi determinada em durômetro do tipo Shore A de bancada, baseado na norma ASTM D2240-05 (2010). Foram realizadas cinco medidas para cada composição, e os resultados apresentados representam as médias dos valores obtidos.

3.2.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura com emissão de campo (MEV-FEG)

As composições de borracha natural e compósitos foram analisados morfologicamente por MEV-FEG utilizando-se o equipamento e condições descritas no item 3.2.3.5 do Capítulo I. Os corpos de prova de 2 mm de espessura foram fraturados após permanecerem 4 horas à temperatura criogênica, e a superfície de fratura foi recoberta com fina camada de ouro.

3.2.3.5. Densidade de ligações cruzadas e interação carga-matriz

Os valores de densidade de ligações cruzadas (ν) foram determinados pelo método de inchamento, utilizando a Equação de Flory-Rehner^[160], representada nas Equações 12 e 13^[160, 161].

$$\nu = \frac{1}{2M_c} \quad \text{Equação 12}$$

$$M_c = \frac{-\rho_p \nu_n V_{rf}^{1/3}}{[\ln(1 - V_{rf}) + V_{rf} + \chi V_{rf}^2]} \quad \text{Equação 13}$$

Nas quais M_c é a massa molar entre ligações cruzadas, ν_n é o volume molar do solvente; ρ_p é a densidade do polímero; V_{rf} é a fração volumétrica da amostra de borracha inchada; e χ é o parâmetro de interação entre o polímero e o solvente de Flory-Huggins, que é fornecido pela equação proposta por Hildebrand^[162], representada pela Equação 14^[160, 161].

$$\chi = \beta + \frac{v_n}{RT} (\delta_s - \delta_p)^2 \quad \text{Equação 14}$$

Sendo β a constante de rede; δ_p e δ_s os parâmetros de solubilidade do polímero e solvente, respectivamente; R a constante universal dos gases; e T , a temperatura absoluta. Foram utilizados os valores de 8,1 e 8,9 cal/cm^{1/2} para δ_p (borracha natural) e δ_s (tolueno), respectivamente, conforme literatura^[163].

A fração volumétrica dos compósitos de BN inchados foi calculada considerando-se apenas a fração da composição de borracha, isto é, subtraindo-se a quantidade de fibras pela densidade empírica de cada carga, conforme descrito por Jacob e colaboradores^[164] utilizando-se a Equação 15.

$$V_{rf} = \frac{(d - fw)\rho_p^{-1}}{(d - fw)\rho_p^{-1} + A_s\rho_s^{-1}} \quad \text{Equação 15}$$

Na qual d é a massa da amostra seca após inchamento; f é a fração volumétrica da fibra ($f=0$ para a composição de BN sem carga- V_{r0}); w é a massa inicial da amostra; ρ_s é a densidade do solvente e A_s é a quantidade de solvente absorvido pela amostra.

No caso dos compósitos de borracha vulcanizados, a densidade de ligações cruzadas não pode ser somente atribuída às ligações químicas geradas pelo processo de vulcanização, mas também deve ser considerada a densidade de interações entre borracha e carga^[164, 165]. Deste modo, as análises de inchamento dos compósitos vulcanizados podem ser utilizadas para avaliar a interação entre a borracha e a carga. Com os valores de V_{r0} e V_{rf} determinados por meio da Equação 15 é possível determinar a extensão do reforço das cargas na borracha por meio da equação do modelo de Kraus^[166] (Equação 16).

$$\frac{V_{r0}}{V_{rf}} = 1 - m \left(\frac{f}{1-f} \right) \quad \text{Equação 16}$$

Conforme visto anteriormente, V_{r0} e V_{rf} representam as frações volumétricas da borracha inchada no solvente da amostra sem fibras e da amostra com fibras, respectivamente; f é a fração volumétrica da carga na formulação do compósito.

Desta forma, o parâmetro m é obtido da inclinação de V_{r0}/V_{rf} versus $f/(1-f)$, e fornece informações sobre a extensão de reforço, ou seja, a medida de interação entre carga e matriz por meio do ensaio de inchamento^[122, 164, 165].

Quando fortes interações são estabelecidas entre borracha e carga, a restrição no inchamento da borracha leva à diminuição da proporção V_{r0}/V_{rf} com o aumento da fração de carga. Entretanto, o aumento dessa proporção com aumento da fração de carga indica que a carga é do tipo não aderente à matriz^[140, 165].

A capacidade de reforço, ou interação borracha-carga, também pode ser analisada utilizando a equação de Cunneen-Russell^[167], apresentada na Equação 17.

$$\frac{V_{r0}}{V_{r0}} = ae^{-z} + b \quad \text{Equação 17}$$

Sendo z a fração em massa das fibras na composição de borracha e a e b as constantes características do sistema. Desta maneira, por meio do gráfico V_{r0}/V_{rf} versus e^{-z} , é possível se determinar os valores de a (inclinação) e b (intercepto). De acordo com o modelo Cunneen-Russell, quanto maior o valor de a maior será a capacidade de reforço da carga na matriz^[164, 165].

O inchamento das formulações de BN pura e dos compósitos foi realizado em tolueno durante 72 horas à temperatura ambiente, utilizando-se amostras quadradas de 10 mm de largura e 2 mm de espessura.

3.2.4. Reologia rotacional da BN pura e compósitos não vulcanizados

Os compósitos de borracha natural foram analisados por ensaios reológicos, com o intuito de se avaliar características das amostras em relação à sua microestrutura.

Para isso, os ensaios reológicos foram realizados na BN pura e compósitos, após as etapas de coagulação e secagem, e o preparo foi realizado passando-se as amostras de BN pura e dos compósitos em cilindro de laboratório por 50 vezes, para que fosse possível a redução dos valores de viscosidade. Este procedimento foi estabelecido para que o máximo valor de torque apresentado pela borracha natural e seus compósitos seja menor do que o máximo valor de torque suportado pelo

reômetro rotacional utilizado. As limitações do reômetro utilizado também inviabilizaram a análise da borracha natural e dos compósitos durante e após a vulcanização.

Desta forma, os compósitos apresentaram cerca de 1,2 mm de espessura após a passagem pelo cilindro, e foram cortados círculos de 25 mm de diâmetro para serem utilizados como corpos de prova para os ensaios reológicos.

O reômetro rotacional utilizado foi um reômetro ARES LS-II, da TA *Instruments*. Foram realizados ensaios de varredura de deformação, de varredura de tempo e de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (COPA). Todos os ensaios foram realizados utilizando-se geometria placa-placa com diâmetro de 25 mm, com gap de 0,9 mm, sob atmosfera de nitrogênio, à temperatura de 150 °C. Esta temperatura foi determinada por meio da observação do comportamento da aparente adesão da amostra na geometria, sendo a mínima necessária para que houvesse boa adesão entre a amostra e a superfície das placas. Após a aproximação do gap, foi estipulado um tempo de 15 minutos para relaxação e estabilização da temperatura da amostra, apenas antes dos ensaios de varredura de deformação e COPA. Este tempo foi pré-determinado pelos ensaios de varredura de tempo. Os ensaios foram realizados ao menos em duplicata para cada composição.

Os ensaios de varredura de deformação foram realizados para determinar a faixa de deformação contida no regime de viscoelasticidade linear (RVL) da BN pura e dos compósitos. Para este ensaio, foi utilizada frequência de 1 e 100 rad/s e varredura de 0,1 a 70 % de deformação.

Os ensaios de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (COPA) foram realizados nas frequências de 300 a 0,01 rad/s, e deformação de 2%. O valor de deformação foi determinado nos ensaios de varredura de deformação e garante que para a faixa de frequência analisada, todos os resultados estão contidos no RVL.

Os ensaios de varredura de tempo foram realizados para determinar o comportamento reológico da BN pura e compósitos durante o tempo equivalente ao ensaio de COPA (até 1h e 30 minutos), uma vez que é preciso determinar se as propriedades reológicas dos materiais analisados se mantêm durante o ensaio, sob a mesma temperatura (150 °C). Para isso foi utilizada uma frequência constante de 1 rad/s por 5400 s.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO (CAPÍTULO II)

4.1. Caracterizações do látex de borracha natural

Os resultados das análises de determinação dos teores de sólidos totais, borracha seca, extrato acetônico e teor de cinzas do látex de borracha natural utilizado neste trabalho estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 – Propriedades do látex.

Amostra	I_c (%)
Teor de sólidos totais (%)	61,50 ± 0,01
Teor de borracha seca (%)	60,0 ± 0,1
Extrato acetônico (%)	1,64 ± 0,26
Teor de cinzas (%)	0,14 ± 0,02

Conforme apresentado na Tabela 14, o teor de sólidos totais do látex de borracha natural utilizado neste trabalho é compatível com o laudo fornecido pela empresa que comercializou o látex, o qual reporta um teor de sólidos totais presentes no látex de 61,5%. O teor de sólidos totais do látex representa a soma das quantidades em massa de borracha natural e outros constituintes não-borracha presentes na dispersão, como ceras, ácidos graxos, lipídios, amidos e sais ^[5, 125].

Da mesma forma, o teor de borracha seca do látex de BN apresentado é compatível com o laudo fornecido pela empresa que comercializou o látex, o qual apresenta um teor de borracha seca de 60%. Este valor foi utilizado para a obtenção dos compósitos de borracha natural com fibras ou nanocelulose neste trabalho, uma vez que estes foram obtidos partindo-se da mistura das cargas com o látex de borracha natural.

Para se estimar o valor de alguns constituintes não-borracha presentes no látex após a coagulação do mesmo, foi determinado o valor de extrato acetônico da borracha natural. O extrato acetônico consiste dos constituintes não-borracha, dos quais os lipídios são os principais componentes ^[168, 169].

A média do valor de extrato acetônico obtida para a borracha natural provinda do látex foi de 1,64% (Tabela 14). De acordo com a literatura ^[133, 169], a borracha natural deve apresentar um valor de extrato acetônico de no máximo de

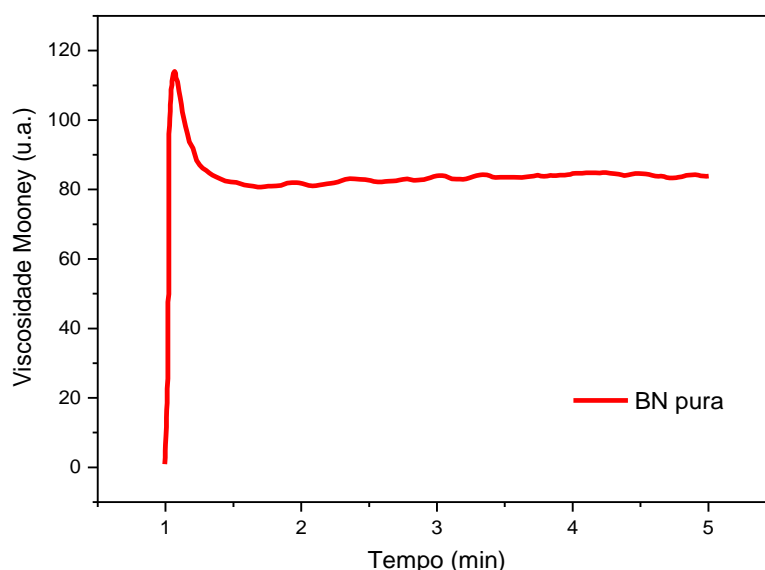
3,5%, para que esteja de acordo com os requisitos estabelecidos pela norma NBR11597 – Borracha natural – Requisitos e métodos de ensaio. Neste caso, a borracha natural utilizada neste trabalho possui valor de extrato acetônico satisfatório, uma vez que é menor que o valor máximo requisitado em norma.

O teor de cinzas calculado para a borracha natural foi de 0,14% (Tabela 14). Este valor representa, principalmente, a quantidade de materiais inorgânicos presentes na borracha natural, os quais provêm de elementos minerais presentes nas plantas, inclusive no látex produzido pela seringueira, como N, P, Mg Ca, S e micronutrientes^[133]. De acordo com a literatura ^[133, 169], a borracha natural deve apresentar um teor de cinzas de no máximo de 0,75% para que esteja de acordo com os requisitos da norma NBR11597 – Borracha natural – Requisitos e métodos de ensaio. Neste caso, a borracha natural utilizada neste trabalho possui teor de cinzas satisfatório, uma vez que é menor que o valor máximo estabelecido em norma.

4.1.1. Viscosidade Mooney

Na Figura 36, é mostrada a curva de viscosidade Mooney obtida para a amostra de borracha natural seca após a coagulação do látex.

Figura 36 - Curva de viscosidade Mooney obtida para a amostra de borracha natural seca após coagulação do látex.

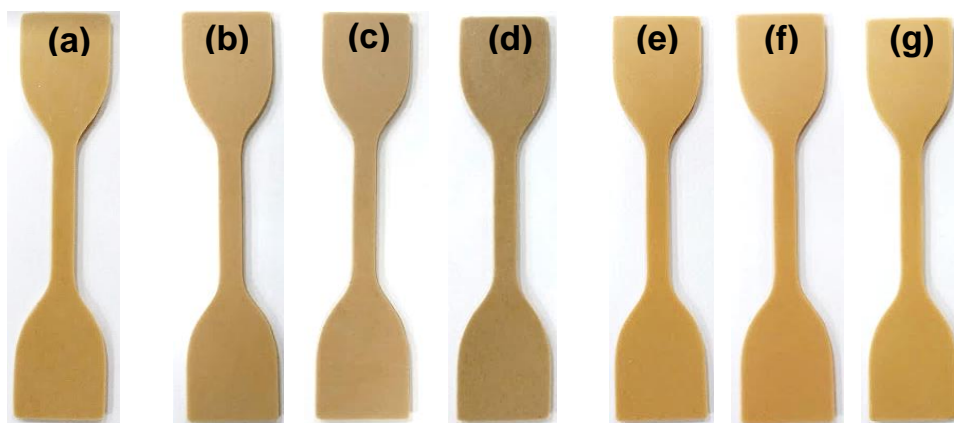


A curva de viscosidade Mooney exibida na Figura 36 é típica de borracha natural crua^[170, 171]. O valor da viscosidade Mooney (ML 1+4, 100 °C) para a borracha natural foi de 83,18. Na literatura^[172, 173], é possível encontrar valores de viscosidade Mooney de 55 a 65 para a borracha natural, quando esta é utilizada em processamento em cilindro. Neste caso, considera-se que a borracha natural utilizada neste trabalho possui alta viscosidade, fator que poderia dificultar o futuro processamento das misturas. Deste modo, a partir deste resultado fez-se a opção por utilizar um óleo plastificante nas formulações de BN estudadas, cujo procedimento de obtenção e de formulação foram descritos no item 3.2.2.

4.2. Obtenção dos compósitos de BN e fibras de juta tratadas

Os compósitos de borracha natural com fibras de juta brutas e branqueadas, obtidos após mistura, vulcanização e corte dos corpos de prova, estão mostrados na Figura 37.

Figura 37 – Fotografias dos compósitos de BN com: (a) 0 phr (BN); (b) 2,5 phr (BN + 2,5 FJ); (c) 5 phr (BN + 5 FJ) e (d) 10 phr (BN + 10 FJ) de fibras de juta brutas; (e) 2,5 phr (BN + 2,5 FJB); (f) 5 phr (BN + 5 FJB) e (g) 10 phr (BN + 10 FJB) de fibras de juta branqueadas.



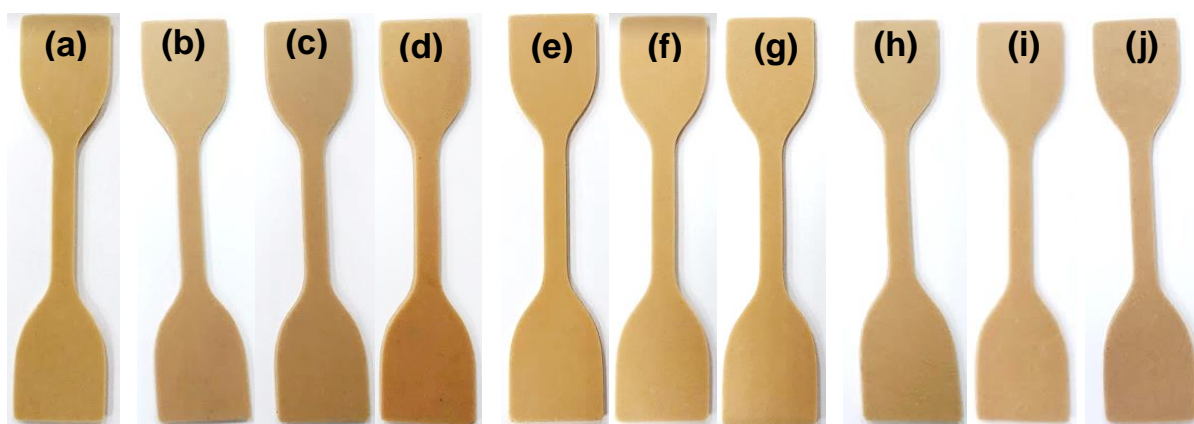
A partir das fotografias mostradas, é possível se observar diferenças entre os compósitos em função da quantidade de fibra adicionada. Nota-se que a adição das fibras brutas causou uma pequena mudança de coloração dos compósitos, sendo que o compósito com 10 phr de fibras possui coloração mais escura, além de ser possível a observação de algumas fibras ao longo da superfície da amostra. Para as amostras com fibras branqueadas, a diferença de coloração foi ainda mais sutil, sendo que o compósito com adição de 10 phr de fibras branqueadas possui

coloração mais clara em comparação aos demais compósitos. Para estes compósitos, as fibras branqueadas não são visualmente perceptíveis na superfície dos corpos de prova, possuindo aspecto de mistura homogênea.

4.3. Obtenção dos compósitos de BN e nanocristais de celulose

Os compósitos de borracha natural com nanocristais de celulose, após mistura, vulcanização e corte dos corpos de prova, estão mostrados na Figura 38.

Figura 38 - Fotografias dos compósitos de BN com: (a) 0 phr (BN); (b) BN + NCCs-S-50% 2,5 phr ; (c) BN + NCCs-S-50% 5 phr e (d) BN + NCCs-S-50% 10 phr; (e) BN + NCCs-S-55% 2,5 phr; (f) BN+NCCs-S-55% 5 phr e (g) BN + NCCs-S-55% 10 phr; (h) BN + NCCs-HPO 2,5 phr; (i) BN+NCCs-HPO 5 phr e (j) BN + NCCs-HPO 10 phr



A partir das fotografias mostradas, foi possível se observar ligeiras diferenças de coloração entre os compósitos em função da quantidade de nanocristais de celulose. Para o compósito com NCCs obtidos com H_3PO_4 , nota-se que a adição causou uma coloração ligeiramente mais clara nos compósitos, comparados aos demais. Isso pode ser devido ao fato da própria suspensão de NCCs-HPO possuir aspecto mais leitoso, comparada às demais dispersões obtidas com ácido sulfúrico, conforme foi apresentado no item 4.3. do Capítulo I deste trabalho. Observa-se que para todos os compósitos, os nanocristais de celulose não são visualmente perceptíveis na superfície dos corpos de prova, exibindo aspecto de mistura homogênea.

4.4. Caracterização dos compósitos

A seguir são apresentados os resultados das análises de caracterização dos compósitos de BN reforçados com fibras de juta brutas, branqueadas ou nanocristais de celulose.

4.4.1. Características de vulcanização por reometria

As características de vulcanização dos compósitos de BN com fibras de juta brutas, branqueadas ou nanocristais de celulose foram analisadas utilizando as curvas reométricas mostradas nas Figuras 39 e 40. Os parâmetros de vulcanização extraídos das curvas reométricas dos respectivos compósitos, expressos em termos de torque máximo e mínimo (M_H e M_L , respectivamente), tempo de pré-vulcanização (*scorch time*) (t_{s2}), tempo ótimo de vulcanização (t_{90}), variação de torque (ΔM) e índice de taxa de cura (CRI) foram apresentados na Tabela 15.

Figura 39 – Curvas reométricas obtidas para os compósitos com: (a) fibras de juta brutas; (b) com fibras de juta branqueadas.

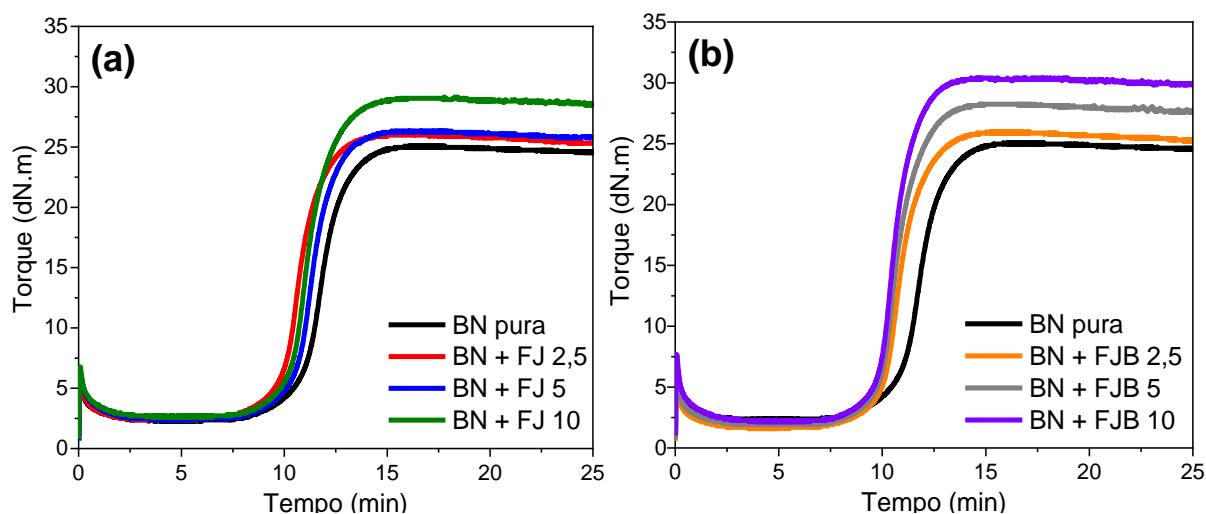


Figura 40 - Curvas reométricas obtidas para os compósitos com: (a) NCCs obtidos com H_2SO_4 a 50% (BN+NCCs-S50%); (b) NCCs obtidos com H_2SO_4 a 55% (BN+NCCs-S55%); (c) NCCs obtidos com H_3PO_4 (BN+NCCs-HPO).

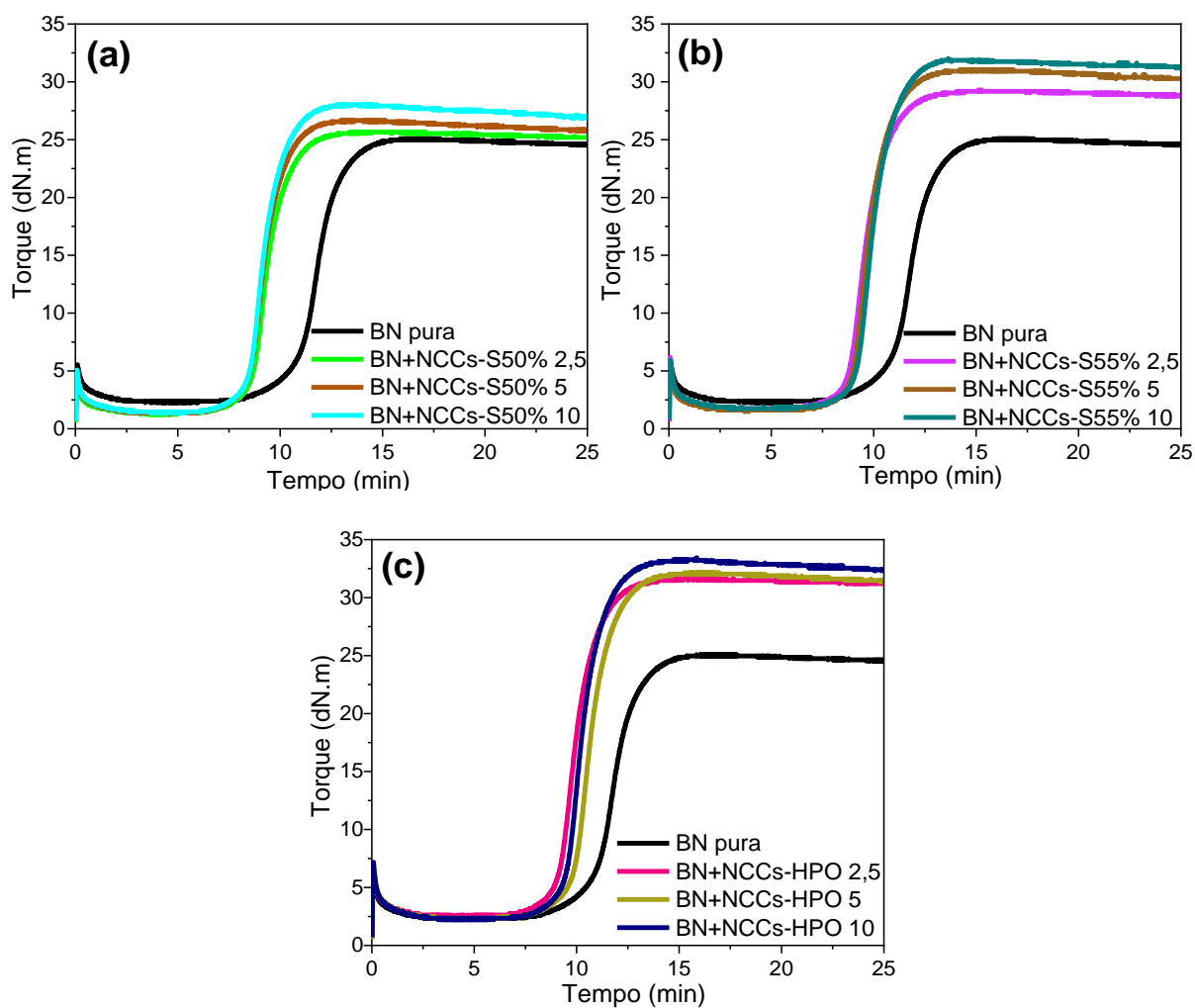


Tabela 15 – Parâmetros de vulcanização para a BN e os compósitos com fibras de juta brutas, branqueadas, ou nanocristais de celulose.

Amostra	M _L (dNm)	M _H (dNm)	ts ₂ (min:s)	t ₉₀ (min:s)	ΔM* (dN.m)	CRI** (min ⁻¹)
BN pura	2,3	25,1	10:10	13:20	22,8	31,6
BN + FJ 2,5	2,4	26,1	9:22	12:22	23,7	33,2
BN + FJ 5	2,4	26,3	9:55	12:50	23,9	34,4
BN + FJ 10	2,6	29,0	9:44	12:48	26,4	32,6
BN + FJB 2,5	1,6	26,0	9:34	12:29	24,4	34,4
BN + FJB 5	1,9	28,2	9:26	12:16	26,3	35,2
BN + FJB 10	2,1	30,4	9:20	11:59	28,3	37,9
BN + NCCs-S50% 2,5	1,2	25,6	8:21	10:49	24,4	40,7
BN + NCCs-S50% 5	1,2	26,7	8:11	10:36	25,5	41,5
BN + NCCs-S50% 10	1,4	28,0	8:13	10:37	26,6	41,7
BN + NCCs-S55% 2,5	1,7	29,3	8:42	11:13	27,6	39,8
BN + NCCs-S55% 5	1,9	31,1	8:51	11:16	29,2	41,5
BN + NCCs-S55% 10	1,7	31,9	9:02	11:26	30,2	41,7
BN + NCCs-HPO 2,5	2,0	31,6	8:56	11:29	29,6	39,2
BN + NCCs-HPO 5	1,9	32,1	9:34	12:13	30,2	37,9
BN + NCCs-HPO 10	1,8	33,2	9:14	11:47	31,4	39,2

*ΔM = M_H - M_L **CRI = taxa de cura = 100/(t₉₀ - ts₂)

É possível observar que a adição de todas as fibras (brutas e branqueadas) e de todos os nanocristais de celulose na borracha natural aumentou os valores de torque máximo (M_H) e ΔM dos compósitos. Ao se comparar compósitos de fibras brutas e branqueadas, com o mesmo teor de carga, nota-se que o efeito foi mais pronunciado para os compósitos com fibras de juta branqueadas. Este comportamento indica um aumento na rigidez dos compósitos vulcanizados, devido à restrição na mobilidade das cadeias de borracha, causada pela adição de fibras^[147]. Este indício de maior rigidez apresentado pelas fibras branqueadas, comparadas às fibras brutas, era esperado, uma vez que o processo de branqueamento das fibras é capaz de remover grande parte das regiões amorfas das fibras de juta, aumentando a rigidez das mesmas.

Já os compósitos com nanocristais de celulose apresentaram maiores valores de torque máximo comparados aos demais compósitos, principalmente para BN+NCCs-S55% e BN+NCCs-HPO, indicando maior rigidez dos nanocristais de

celulose quando comparados às fibras brutas e branqueadas. Da mesma forma, este comportamento era esperado, uma vez que a reação de hidrólise ácida retira parte das regiões amorfas da celulose, e os NCCs possuem maior cristalinidade e, conseqüentemente, maior rigidez se comparados às fibras em escala micrométrica. O fato dos compósitos BN+NCCs-S50% ter apresentado menores valores de M_H pode ser devido a algumas diferenças existentes entre as amostras de NCCs, como a maior razão de aspecto dos NCCs-S55% e NCCs-HPO, em relação aos NCCs-S50% (reportado no item 4.4.4, Capítulo I). Nota-se ainda que não há grandes diferenças nos valores de M_H com a adição de maiores quantidades do mesmo tipo de carga. A menor concentração (2,5 phr) já foi capaz de aumentar significativamente os valores de M_H da BN, principalmente para os NCCs-S55% e NCCs-HPO, e conforme aumenta-se a quantidade de carga, os valores de M_H sofrem apenas um ligeiro aumento. Neste caso, é possível que os compósitos com maiores quantidades de NCCs possam apresentar aglomeração entre as partículas, de tal forma que o aumento na quantidade de NCCs não cause um aumento proporcional nos valores de M_H . Contudo, espera-se que esses compósitos apresentem maior resistência mecânica nos ensaios de tração que a BN pura, o que será reportado nos próximos itens.

Nota-se que para todos compósitos não houve diferença significativa nos torques mínimos, quando comparados com o da BN pura, o que indica que a adição das fibras ou dos NCCs não dificultou o processamento da borracha natural em cilindro.

A adição de fibras brutas e branqueadas na BN também causou uma redução do tempo ótimo de vulcanização, e conseqüentemente aumentou o índice de taxa de cura (CRI) da BN. Outros estudos^[147, 150] também relataram resultados semelhantes para compósitos baseados em BN e fibras naturais, e relatam que este favorecimento da reação de vulcanização com a adição de fibras é devido ao aumento do tempo de processamento dos compósitos, comparado à formulação de BN pura, necessário para a inserção das fibras que foram adicionadas durante a mistura. Com o maior cisalhamento da mistura, há o aumento da temperatura e a conseqüente pré-vulcanização da composição antes do ensaio de reometria, causando a diminuição do tempo de vulcanização. No caso deste trabalho, esta explicação não é possível pois todas as misturas foram processadas em tempos iguais, e as massas dos compósitos apresentaram a mesma variação de

temperatura durante o processamento. Com isso, acredita-se que a diminuição do tempo de vulcanização com a adição de fibras pode ser devido à interação da celulose com componentes da formulação que participam da reação de vulcanização, assim como foi reportado por Thomas e colaboradores^[104]. Este estudo mostrou que a celulose pode formar uma estrutura química com o zinco proveniente do ZnO, contribuindo para a formação da rede de ligações cruzadas.

Para os compósitos com nanocelulose, houve uma redução o tempo de vulcanização ainda mais pronunciada, se comparada aos compósitos com fibras e BN pura. Tal resultado não era esperado, uma vez que a literatura^[119] tem reportado que a adição de NCCs pode causar um atraso no tempo de vulcanização da borracha natural, já que os nanocristais possuem grupos de caráter ácido em sua superfície, quando obtidos por hidrólise ácida com H_2SO_4 ^[70], os quais não favorecem a reação de vulcanização devido ao pH ácido^[119]. Contrariamente, no caso deste trabalho, a adição de todas as fibras, especialmente aquelas que foram quimicamente tratadas, favoreceu a reação de vulcanização. De fato, como já mencionado, Thomas e colaboradores^[104] mostraram que a celulose pode formar uma estrutura química com o zinco proveniente do ZnO, contribuindo para a formação da rede de ligações cruzadas. Assim, o menor tamanho dos nanocristais, e a maior área superficial, comparando-se com as outras fibras, pode ter contribuído para a redução mais pronunciada do t_{90} da formulação de borracha natural e conseqüentemente o aumento índice de taxa de cura (CRI).

Dentre os compósitos, a amostra que causou maior diminuição do t_{90} foi a obtida com menor quantidade de ácido sulfúrico (50%). Isso pode ser devido à menor quantidade de grupos sulfatos presentes nesta amostra, descrita, previamente, na análise de TGA. Deste modo, a amostra obtida com maior quantidade de ácido sulfúrico (55%) possui maior quantidade de grupos sulfatos na superfície dos nanocristais, o que pode ter interferido na interação entre a celulose e o Zn, apresentando uma redução nos valores de t_{90} não tão pronunciada quanto a da amostra de BN com NCCs-S50%.

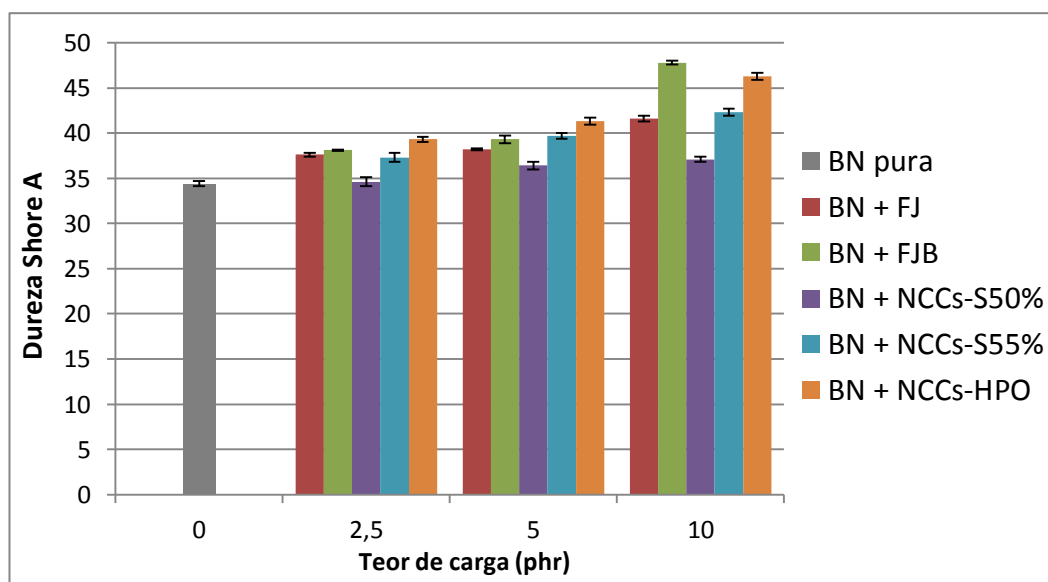
Já nos compósitos com NCCs-HPO, houve diminuição do t_{90} , em relação à formulação da BN pura, semelhante à das amostras de BN com NCCs-S55%. Neste caso, é possível que o maior tamanho dos nanocristais obtidos com H_3PO_4 e a maior aglomeração das partículas, reportada anteriormente na análise de MFA (item 4.4.4, Capítulo I), reduziu a área superficial dos nanocristais, diminuindo a interação dos

NCCs com o ZnO da formulação, contribuindo para os valores de t_{90} maiores, se comparados aos demais compósitos.

4.4.2. Dureza Shore A

Na Figura 41, são mostrados os valores de dureza para a BN e os compósitos reforçados com fibras de juta brutas (FJ), branqueadas (FJB) e nanocristais de celulose.

Figura 41 - Dureza Shore A para a BN e os compósitos com fibras de juta brutas, branqueadas e nanocristais de celulose.



A partir da Figura 41 é possível observar que a dureza dos compósitos aumentou tanto com a adição das fibras como com a adição de NCCs à borracha natural, sendo que houve um efeito mais pronunciado para os compósitos com fibras de juta branqueadas. Estudos ^[15, 146] relataram que a adição de fibras na escala micrométrica causa um aumento significativo na dureza e rigidez da borracha natural. Isso é um comportamento típico de compósitos tradicionais, uma vez que o reforço utilizado possui maior dureza e módulo de elasticidade que a matriz polimérica ^[148]. Já entre os compósitos com NCCs, a adição de NCCs-HPO e NCCs-S55% apresentou maiores valores de dureza. Isso pode ser devido à maior razão de aspecto apresentada por NCCs-HPO e NCCs-S55%, em comparação aos NCCs-S50%.

4.4.3. Ensaio de tração

Na Figura 42 e 43, são mostrados os resultados dos ensaios de tração da BN pura e dos compósitos de BN com fibras de juta brutas, branqueadas e NCCs. As curvas tensão versus deformação, das quais foram obtidos este resultados, estão reportadas no Apêndice A.

Figura 42- Resistência à tração (a) e alongamento na ruptura (b) obtidos por meio dos ensaios de tração da BN pura e dos compósitos de BN com fibras de juta brutas, branqueadas e NCCs.

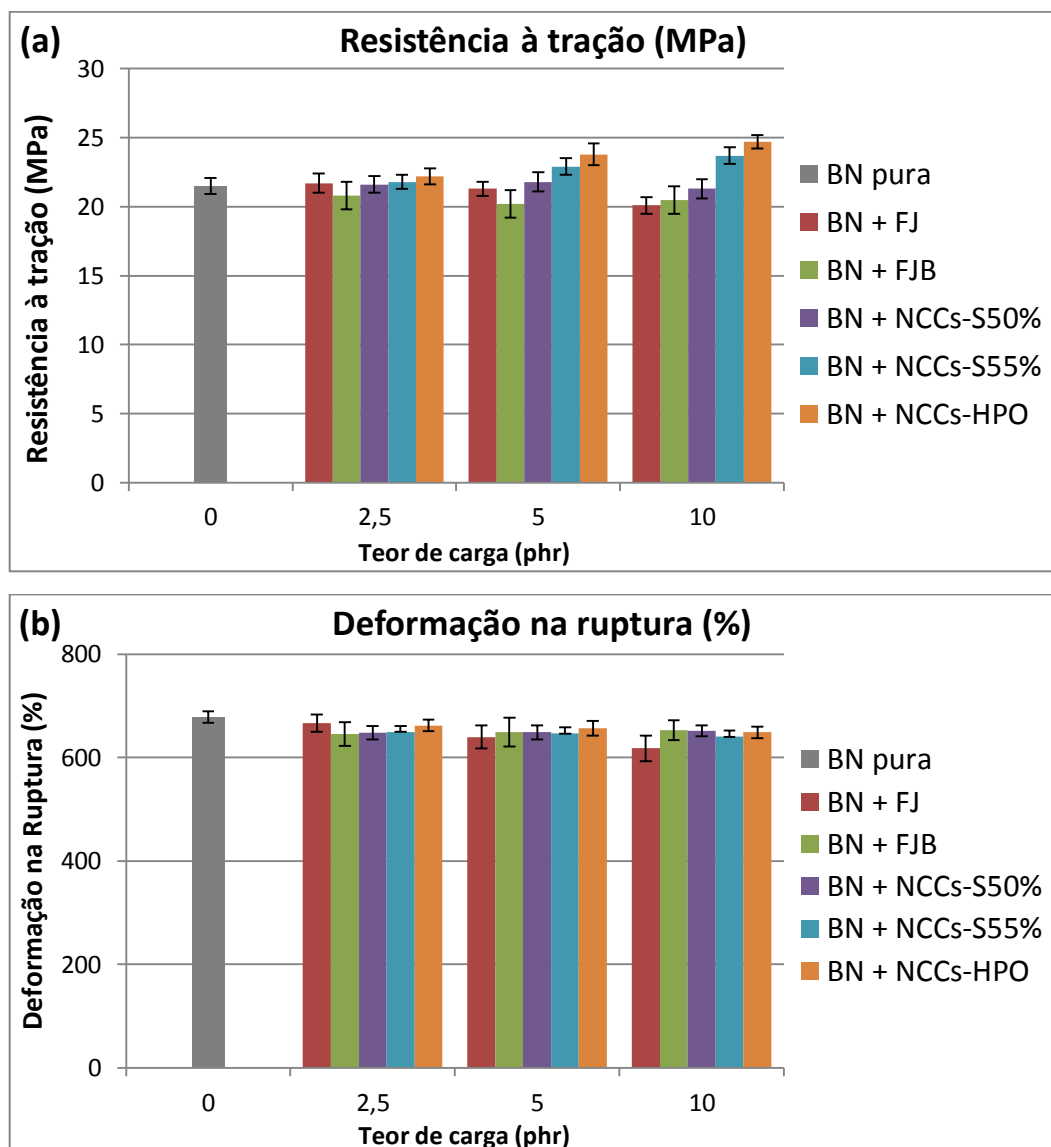
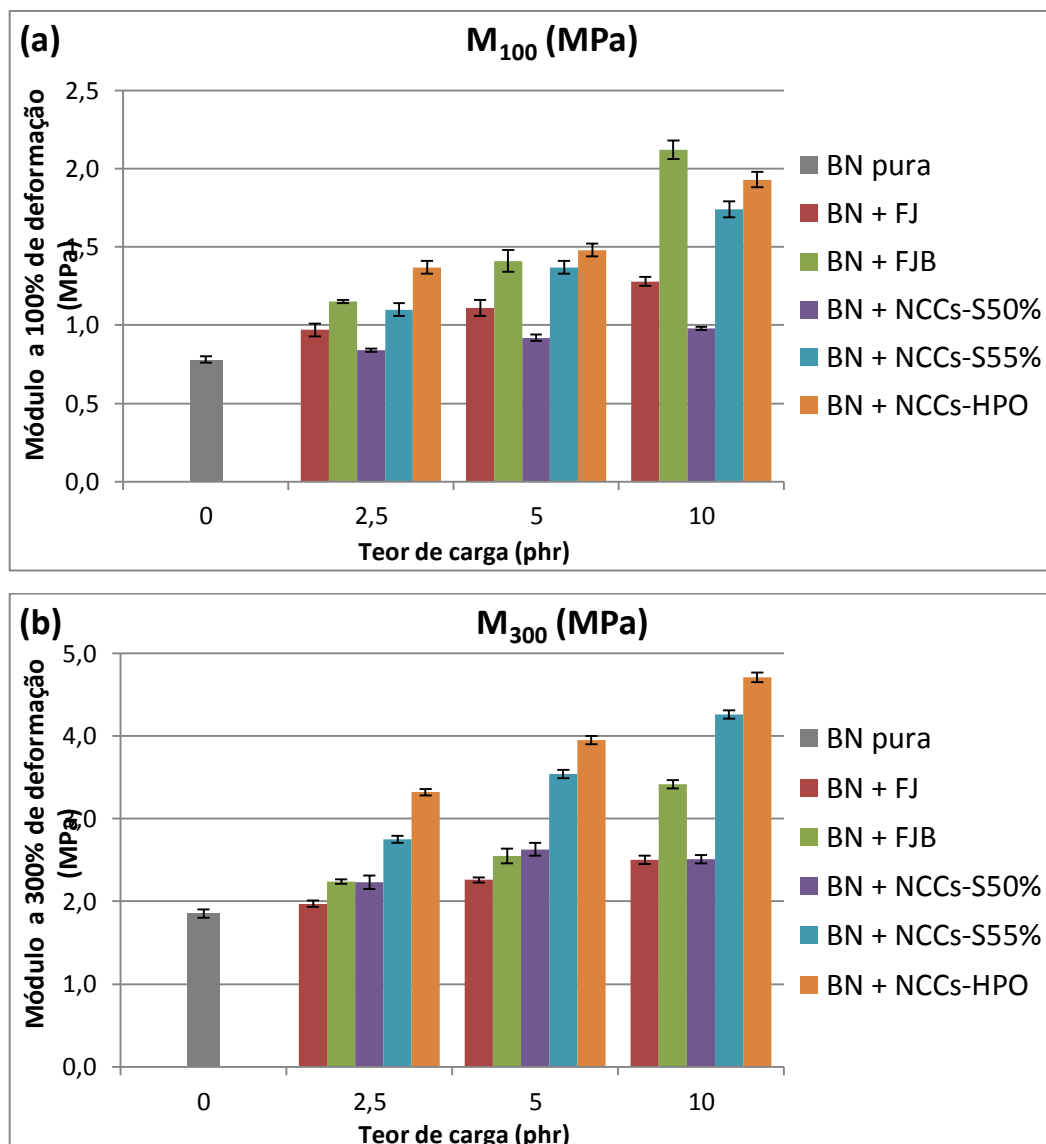


Figura 43 – Módulos a 100% de deformação (a) e a 300% de deformação (b) obtidos por meio dos ensaios de tração da BN pura e dos compósitos de BN com fibras de juta brutas, branqueadas e NCCs.



Os gráficos da Figura 42 (a) e (b) sugerem que não há diferença entre os valores de resistência à tração e da deformação na ruptura da BN pura e dos compósitos tanto com fibras brutas e branqueadas. Entre os compósitos de BN com adição de NCCs, é possível observar um ligeiro aumento nos valores de resistência à tração, principalmente com 5 e 10 phr de NCCs-S55% e NCCs-HPO, comparados à BN pura.

Para avaliar se estas variações são significativas, os valores dos resultados dos ensaios de tração apresentados nas Figuras 42 e 43 foram tratados estatisticamente por meio da ANOVA e do teste Tukey, com o objetivo de avaliar a significância das diferenças dos valores obtidos. Os dados obtidos das análises,

assim como os valores médios e desvios padrão dos resultados dos ensaios de tração para a BN e dos compósitos foram apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Propriedades mecânicas da BN e dos compósitos reforçados com fibras de juta brutas, branqueadas e NCCs.

Amostra	Resistência à		Deformação		
	tração na ruptura (MPa)	ruptura (%)	M ₁₀₀ (MPa)	M ₃₀₀ (MPa)	
BN pura	21,5 ± 0,6	679 ± 11	0,78 ± 0,02	1,85 ± 0,05	
BN + FJ 2,5	21,7 ± 0,7	667 ± 17	0,97 ± 0,04*	1,97 ± 0,04*	
BN + FJ 5	21,3 ± 0,5	640 ± 22*	1,11 ± 0,05*	2,18 ± 0,09*	
BN + FJ 10	20,1 ± 0,6*	618 ± 25*	1,28 ± 0,03*	2,47 ± 0,07*	
BN + FJB 2,5	20,8 ± 0,9	646 ± 23	1,15 ± 0,01*	2,24 ± 0,03*	
BN + FJB 5	20,2 ± 1,1	649 ± 28	1,41 ± 0,07*	2,55 ± 0,09*	
BN + FJB 10	20,5 ± 0,8	653 ± 19	2,12 ± 0,06*	3,42 ± 0,05*	
BN + NC-S50% 2,5	21,6 ± 0,6	648 ± 13	0,84 ± 0,01	2,23 ± 0,08*	
BN + NC-S50% 5	21,8 ± 0,7	649 ± 14	0,92 ± 0,02*	2,63 ± 0,08*	
BN + NC-S50% 10	21,3 ± 0,7	652 ± 10	0,98 ± 0,01*	2,51 ± 0,05*	
BN + NC-S55% 2,5	21,8 ± 0,5	650 ± 11	1,10 ± 0,04*	2,75 ± 0,04*	
BN + NC-S55% 5	22,9 ± 0,6	647 ± 12	1,37 ± 0,04*	3,54 ± 0,05*	
BN + NC-S55% 10	23,7 ± 0,6*	641 ± 12*	1,74 ± 0,05*	4,26 ± 0,05*	
BN + NC-HPO 2,5	22,2 ± 0,6	662 ± 11	1,37 ± 0,04*	3,32 ± 0,04*	
BN + NC-HPO 5	23,8 ± 0,8*	657 ± 14	1,48 ± 0,04*	3,95 ± 0,05*	
BN + NC-HPO 10	24,7 ± 0,5*	649 ± 11	1,93 ± 0,05*	4,71 ± 0,06*	
Dados	valor-P	5,13 x 10 ⁻¹⁹	4,36 x 10 ⁻⁸	6,42 x 10 ⁻⁶⁴	7,11 x 10 ⁻⁷⁹
de	F	19,32	6,27	493,05	1347,13
ANOVA	F crítico		1,81		

*apresentam diferenças significativas comparadas à amostra BN pura, de acordo com o teste de Tukey, com nível de significância de 5%.

Os resultados apresentados na Tabela 16 mostraram que existe diferença significativa entre os compósitos ao nível de 95% de confiança, ou seja, os valores dos testes estatísticos (F) são maiores do que o valor crítico (F crítico) para todos os parâmetros analisados. Além disso, o valor-P, para todos os parâmetros analisados, estão abaixo do nível de significância (5%). Estes dados sugerem que estatisticamente há diferença significativa entre as médias populacionais de todas as propriedades analisadas.

O teste de comparações múltiplas de Tukey realizado permite testar qualquer diferença significativa entre duas médias. Na Tabela 15 foram destacados com * todos os valores que apresentam diferença significativa comparada aos respectivos valores da BN pura.

É possível observar que somente para as amostras de BN com 5 e 10 phr de NCCs-HPO e com 10 phr de NCCs-S55% apresentaram aumento significativo de resistência à tração e a diminuição da deformação na ruptura não foi significativa para praticamente todos os compósitos, comparados à BN pura. Este aumento para ambas amostras de NCCs pode ser devido à alta razão de aspecto destes nanocristais, comparados aos NCCs-S50%, conforme visto nos resultados de MFA no Capítulo I. Tais resultados corroboram com a literatura^[120, 157, 174], que relata que a adição de NCCs com alta razão de aspecto provoca um aumento na resistência à tração e redução do alongamento.

Em relação aos compósitos com fibras na escala micrométrica, a literatura^[15, 147, 149] mostrou uma redução, tanto na resistência à tração quanto no alongamento, quando foram adicionadas fibras naturais à borracha natural. Neste trabalho, apenas para a amostra com 10 phr de fibras de juta brutas houve a diminuição significativa da resistência à tração, sendo não significativa para todos os outros compósitos. Isso pode indicar que o método de mistura realizado foi eficiente para incorporação das fibras à matriz, não prejudicando essas propriedades da BN.

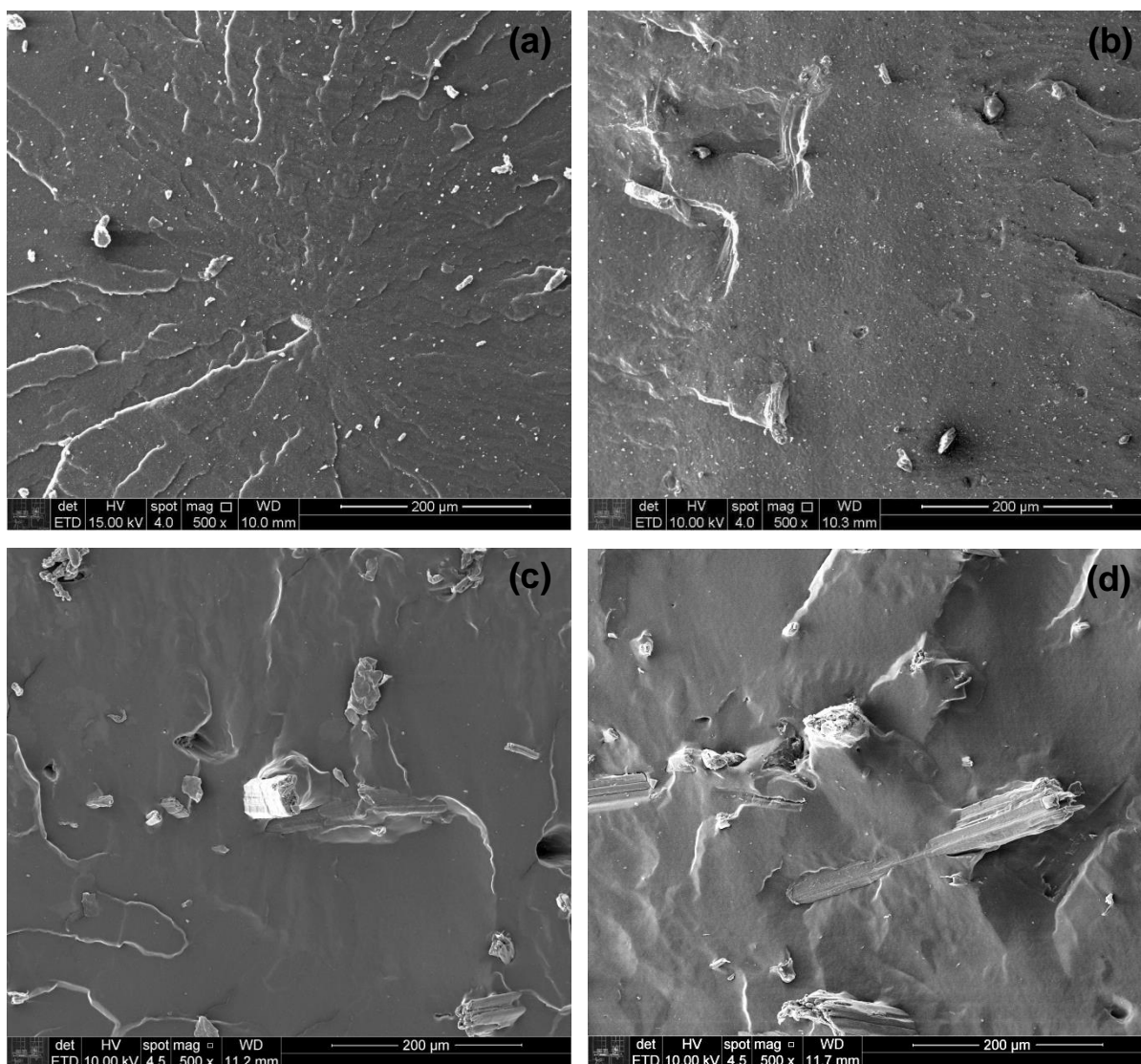
Para todos os compósitos, os módulos a 100 e 300% de deformação (M_{100} e M_{300}) aumentaram com a adição de fibras ou NCCs, em comparação com a BN pura [Figura 43 (a) e (b) e Tabela 16]. Esse comportamento foi mais pronunciado para as fibras de juta branqueadas e para os NCCs-S55% e NCCs-HPO. Um efeito similar foi relatado por outros autores^[15, 104, 150], que reportaram que a utilização de fibras naturais micrométricas como reforço em matriz de borracha natural causa aumento no módulo de elasticidade devido às fortes interações entre a superfície das fibras branqueadas e a matriz. Da mesma forma, o aumento de M_{100} e M_{300} para os compósitos com NCC pode ser atribuído à interação entre a superfície dos nanocristais e as cadeias de borracha natural^[120, 174]. Deste modo, há uma transferência eficiente de carga da matriz para o material de reforço, que forma uma estrutura contínua entre as cadeias poliméricas, resultando em um efeito de percolação^[157, 175].

Este efeito pode ser originado, principalmente, por meio dos grupos OH presentes na celulose, que podem promover interação entre as fibras, pela possível formação de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, o que pode garantir a integridade da estrutura contínua no interior da matriz ^[157]. A interação entre os nanocristais e a borracha natural pode alterar, também, a densidade de ligações cruzadas dos compósitos, em relação à BN pura, influenciando o comportamento aqui apresentado. Este efeito será discutido posteriormente.

4.4.4. Morfologia dos compósitos por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 44, são mostradas as imagens de MEV obtidas para os compósitos de BN com fibras brutas. Estas micrografias são representativas da morfologia predominante nos compósitos de BN e fibras brutas e na BN pura.

Figura 44 – Imagens obtidas por MEV para: (a) BN pura; e compósitos de BN com (b) 2,5 phr; (c) 5 phr; (d) 10 phr de fibras de juta brutas (x500).

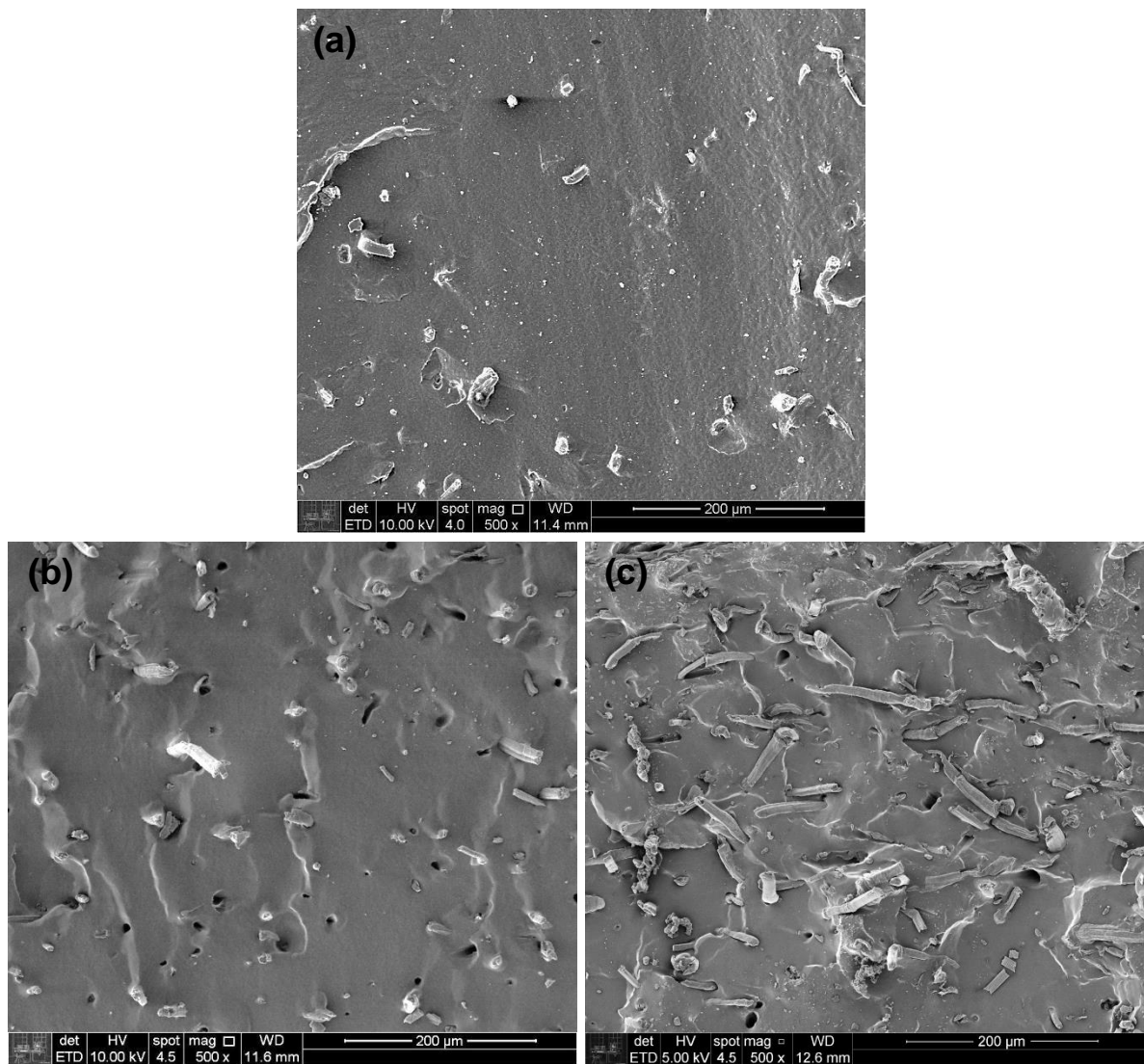


As imagens obtidas para a borracha natural pura e para os compósitos com fibras brutas indicam a presença de partículas em microescala, que provavelmente estão relacionadas aos aditivos de vulcanização. Nas micrografias dos compósitos também se pode observar a presença de fibras, distribuídas na matriz de BN. Algumas cavidades são observadas nos compósitos, provavelmente devido ao desprendimento das fibras da fase matriz, após as fraturas criogênicas. Nota-se que nestes compósitos as fibras estão distribuídas de forma pouco dispersa, com a presença de aglomerados de fibra ao longo da matriz de borracha.

Na Figura 45, são mostradas as micrografias obtidas por MEV da morfologia predominante nos compósitos de BN com fibras de juta branqueadas. Estas

micrografias são representativas dos compósitos de BN e fibras de juta branqueadas.

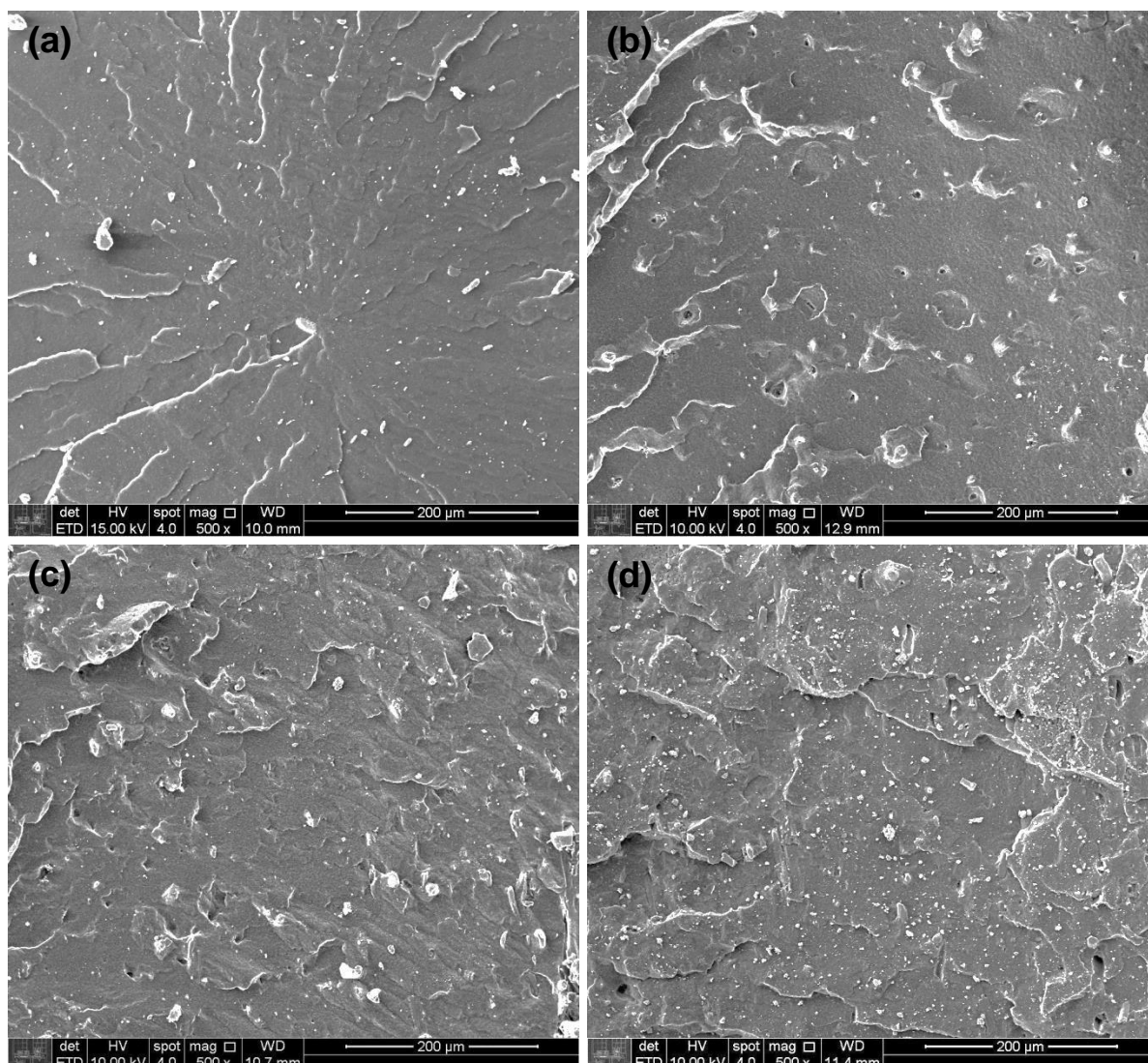
Figura 45 – Imagens obtidas por MEV para compósitos de BN com: (a) 2,5 phr; (b) 5 phr; (c) 10 phr fibras de juta branqueadas (x500).



Observando-se as Figuras 44 e 45, os compósitos de BN com fibras de juta brutas apresentaram fibras maiores do que os compósitos com fibras branqueadas, como já observado nas micrografias das fibras (ver Figura 19, Capítulo I). Diferentemente dos demais compósitos, nos compósitos com adição de 10 phr de fibras de juta branqueadas, as fibras parecem estar interconectadas. Esta morfologia pode explicar os maiores aumentos em módulo e dureza desta composição, quando comparada às demais composições estudadas, sem perdas significativas em resistência à tração e alongamento, quando comparada à BN pura. Adicionalmente, os compósitos baseados em BN e fibras de juta branqueadas apresentam uma dispersão homogênea das fibras na fase matriz, diferente da observada em outros trabalhos baseados em borracha natural e fibras vegetais ^[15, 144]. Esta diferença pode estar relacionada à metodologia utilizada para adicionar as fibras à BN, as quais foram adicionadas no látex, antes da etapa de coagulação, promovendo uma melhor dispersão e incorporação das fibras na matriz de BN. Foi observada ainda, por meio das Figuras 45 (a) e (b), a presença de cavidades ao longo na matriz de BN para os compósitos com fibras de juta branqueadas, o que pode ser devido ao desprendimento de algumas fibras após a fratura criogênica do compósitos.

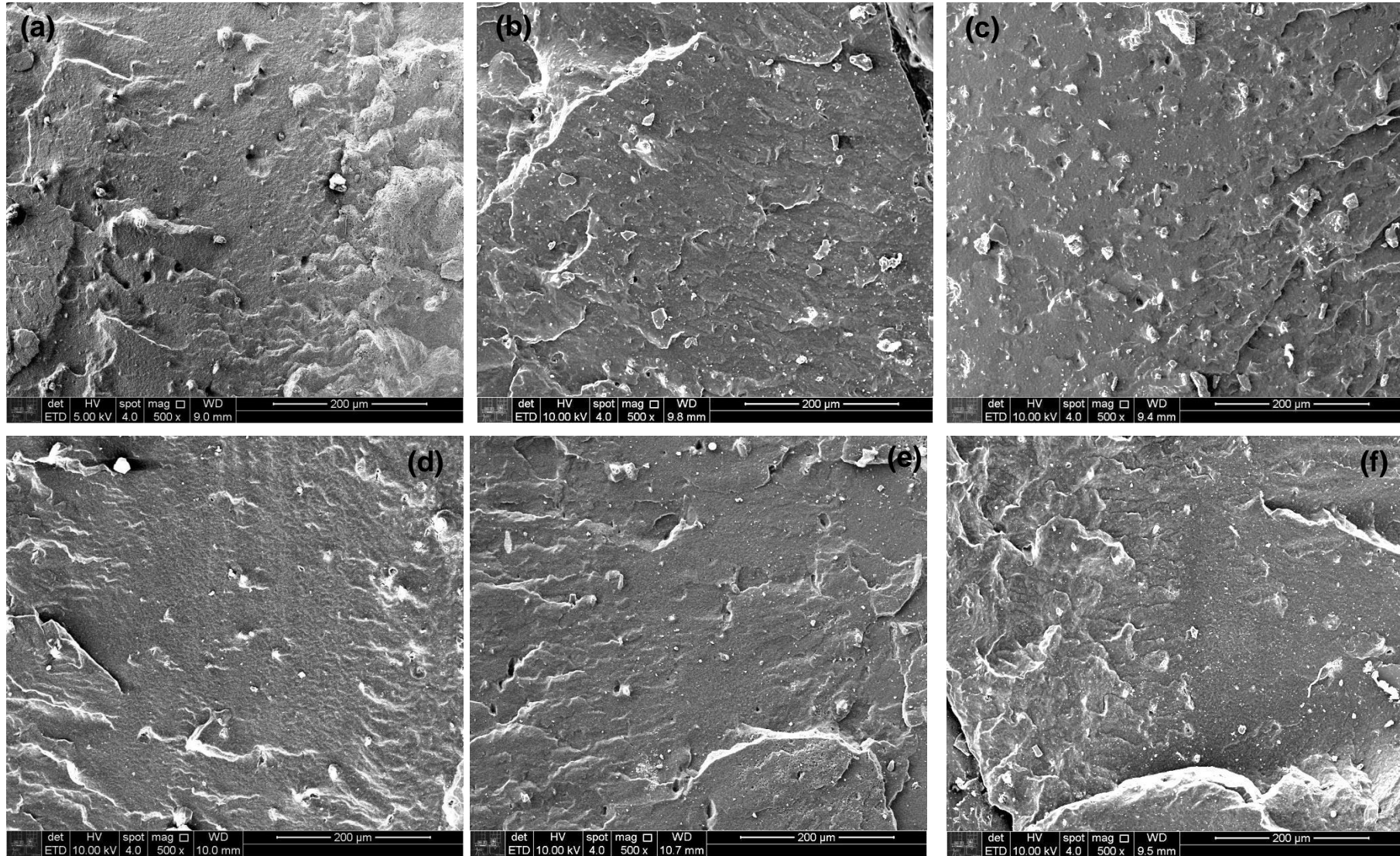
Na Figura 46, são mostradas as imagens de MEV para os compósitos de BN com nanocelulose, a qual foi obtida por meio da hidrólise com 50% de ácido sulfúrico.

Figura 46 – Imagens obtidas por MEV para: (a) BN pura; e compósitos de BN com (b) 2,5 phr; (c) 5 phr; (d) 10 phr de NCCs obtidos com H_2SO_4 a 50% (NCCs-50%-75min) (x500).



Na Figura 47 são mostradas as imagens obtidas por MEV para os compósitos de BN com nanocristais de celulose obtidos por meio da hidrólise com 55% de ácido sulfúrico e com ácido fosfórico, respectivamente. Novamente, vale destacar que as micrografias aqui apresentadas são representativas da morfologia predominante nos compósitos de BN e nanocelulose e na BN pura.

Figura 47 – Imagens obtidas por MEV dos compósitos de BN com: (a) 2,5 phr; (b) 5 phr; (c) 10 phr de NCCs obtidos com H_2SO_4 a 55% (NCCs-55%-60min); e (d) 2,5 phr; (e) 5 phr; (f) 10 phr de NCCs obtidos com ácido fosfórico (NCCs-HPO) (x500).



É possível observar por meio das Figuras 46 e 47 que a morfologia dos compósitos com NCCs obtidos por ácido sulfúrico (a 50 e 55% de ácido) é distinta à morfologia da borracha pura, mostrada na Figura 46 (a). Apesar da superfície fraturada dos compósitos apresentarem partículas semelhantes às partículas presentes na superfície da BN pura, que podem ser atribuídas aos aditivos de vulcanização, há o aumento na concentração de partículas menores e arredondadas ao longo da matriz, mais pronunciado para os compósitos com NCCs obtidos com H_2SO_4 a 50%. Isso pode indicar que há a presença de aglomerados de NCCs para estes compósitos, principalmente com a adição de 10 phr de NCCs, que apresentaram maior quantidade de partículas na superfície. A maior presença de aglomerados pode ter contribuído para os menores valores de módulo e resistência à tração dos compósitos com NCCs obtidos com H_2SO_4 a 50%, quando comparado aos compósitos com NCCs-S55% e NCCs-HPO.

Por meio da Figura 47 é possível observar a morfologia dos compósitos com NCCs obtida com ácido fosfórico. Verifica-se que a quantidade de sólidos na superfície dos compósitos é semelhante à observada na micrografia da borracha pura [Figura 46 (a)], podendo indicar a ausência de aglomerados de NCCs para estes compósitos.

Para uma melhor observação da morfologia dos compósitos com NCCs obtidos com 55% de H_2SO_4 e a NCCs obtidos com ácido fosfórico, os quais apresentaram menores quantidades de aglomerados e o melhor conjunto de propriedades mecânicas, as micrografias destes compósitos foram mostradas, com maiores aumentos (x10000), nas Figura 48 e 49, respectivamente.

Figura 48 – Imagens obtidas por MEV para: (a) BN pura; e compósitos de BN com (b) 2,5 phr; (c) 5 phr; (d) 10 phr de de NCCs obtidos com H_2SO_4 a 55% (NCCs-55%-60min) (x10000).

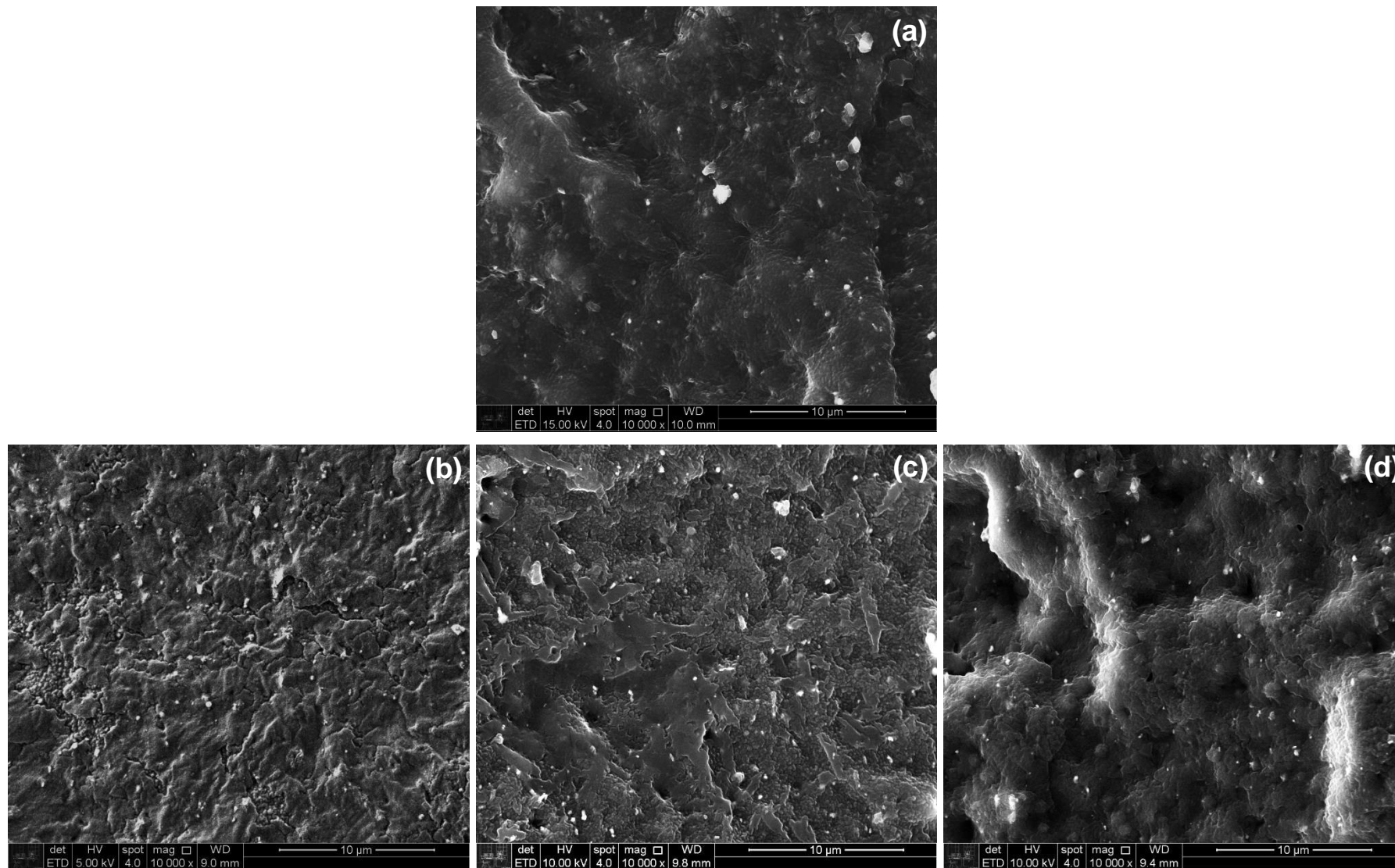
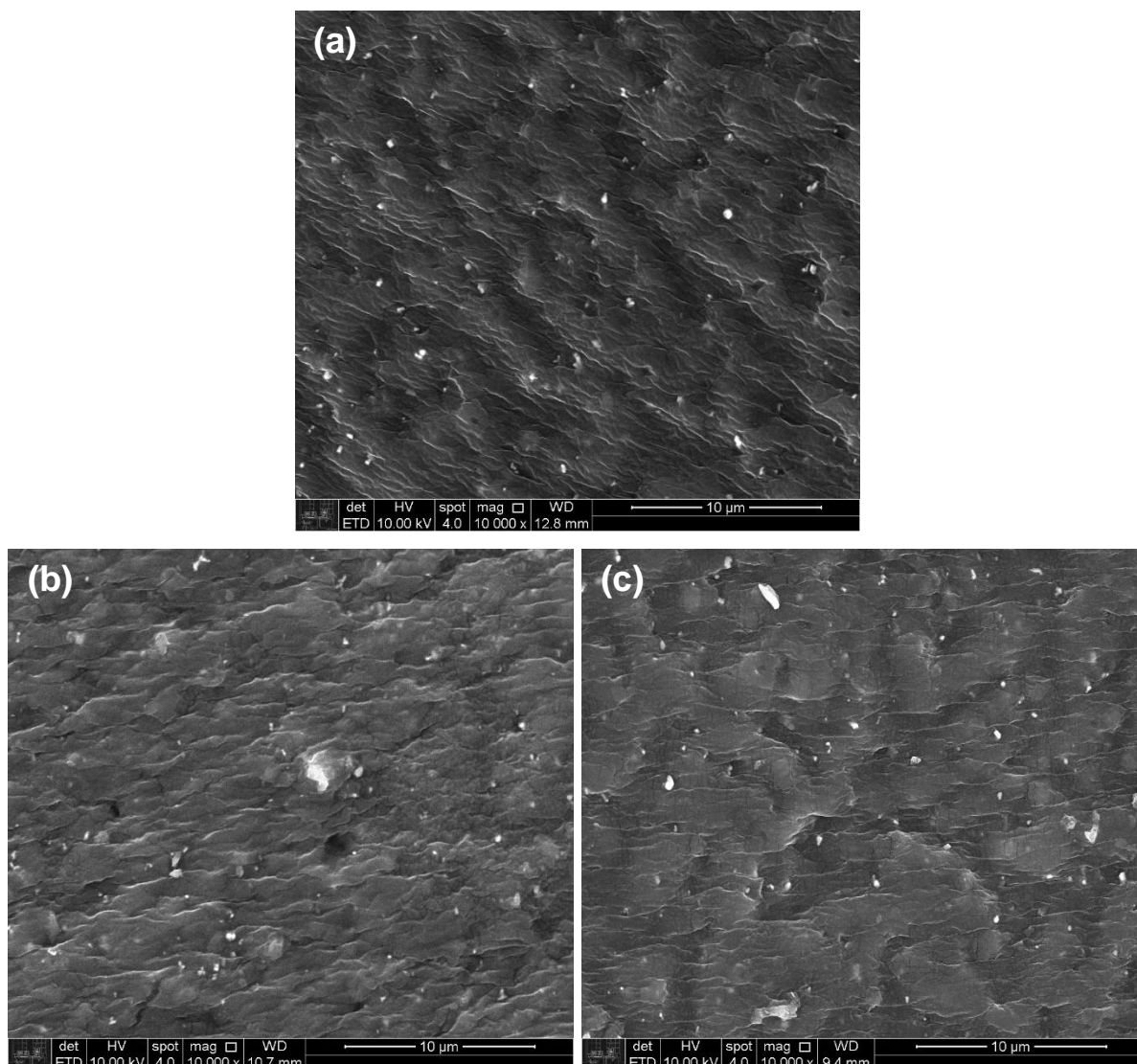


Figura 49 – Imagens obtidas por MEV dos compósitos de BN com: (a) 2,5 phr; (b) 5 phr; (c) 10 phr de NCCs obtidos com H_3PO_4 (NCCs-HPO). (x10000)



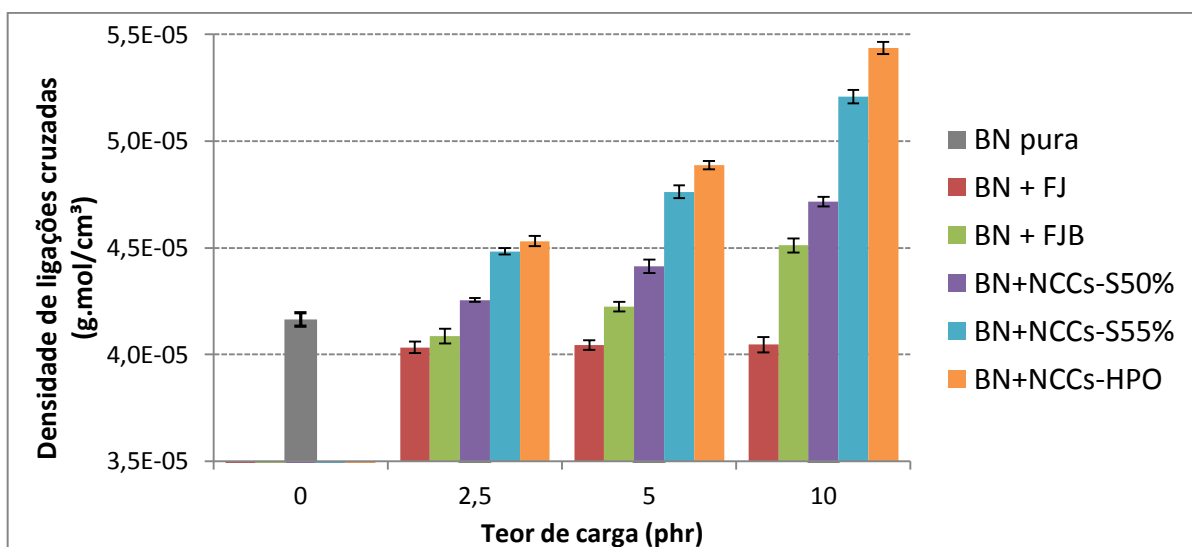
Por meio das micrografias mostradas nas Figuras 48 e 49 é possível observar que nos compósitos com NCCs obtidos com 55% de ácido sulfúrico (Figuras 48 b, c e d) há a presença de maior quantidade de partículas na superfície, ao longo da matriz de borracha, se comparados à borracha pura (Figura 48 (a)). Estas partículas podem indicar a presença de aglomerados de NCCs, com dimensões equivalentes a dos aditivos de vulcanização. Os compósitos de BN com NCCs obtidos com ácido fosfórico (Figura 49) apresentam menor quantidade de partículas na superfície, comparáveis às observadas para a BN pura, indicando que para estes compósitos pode haver menor quantidade de aglomeração dos nanocristais na matriz de borracha. Vale ressaltar que não foi possível se avaliar a real dispersão da nanocelulose na matriz de BN utilizando estas ampliações. Não foi possível a

realização da análise de MEV em maiores aumentos, devido à alta interação do feixe de elétrons com o ouro utilizado no recobrimento da matriz de BN. Entretanto, por meio desta análise foi possível a verificação da presença de aglomerados e da morfologia da superfície dos compósitos, que mostraram-se estar de acordo com o encontrado na literatura^[120, 157, 176] para compósitos semelhantes.

4.4.5. Densidade de ligações cruzadas e interação carga-matriz

Os valores de densidade de ligações cruzadas dos compósitos de BN em função da adição de fibras de juta brutas, branqueadas ou nanocelulose foram mostrados no gráfico da Figura 50.

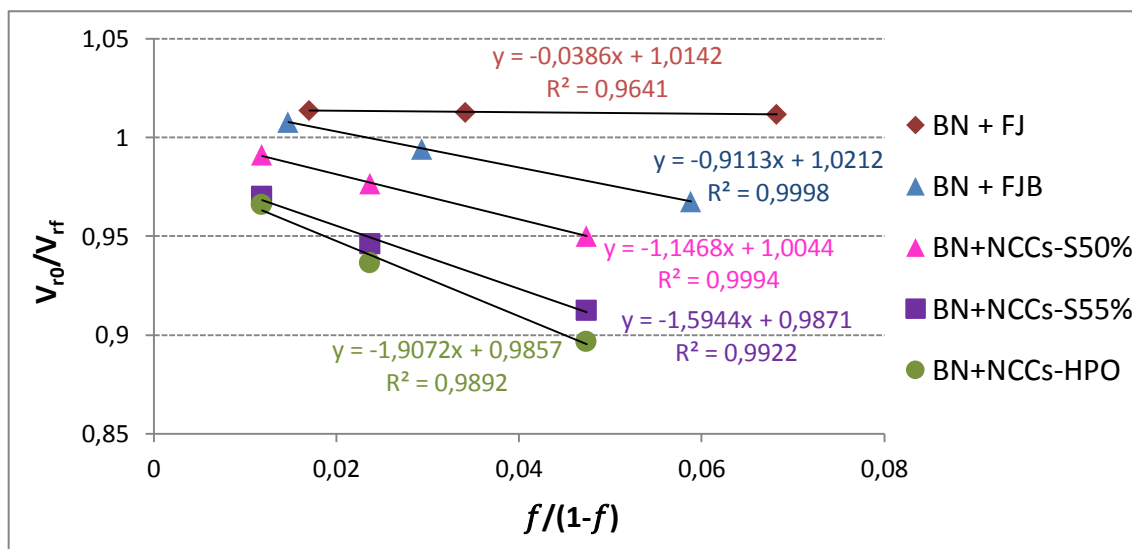
Figura 50 – Densidade de ligações cruzadas dos compósitos de BN em função da adição de: fibras de juta brutas, fibras de juta branqueadas ou nanocelulose.



É possível observar pelo gráfico mostrado na Figura 50 que a densidade de ligações cruzadas apresentou pequena diminuição com a adição de fibras de juta brutas na borracha natural. Por outro lado, a adição de fibras branqueadas e, principalmente, de NCCs na borracha natural aumentou os valores de densidade de ligações cruzadas. De acordo com a literatura^[104, 119, 164], a medida de densidade de ligações cruzadas em compósitos pode ser um indício da interação entre o reforço e a borracha. Fortes interações carga-matriz podem dificultar a permeação do solvente na matriz de borracha, reduzindo o volume de solvente absorvido após o ensaio de inchamento^[119]. Deste modo, a equação de Kraus (Equação 16) pode ser aplicada

para se avaliar o grau de adesão entre a borracha natural e as fibras ou NCCs utilizadas como reforço, cujo gráfico V_{r0}/V_{rf} versus $f/(1-f)$ foi mostrado na Figura 51.

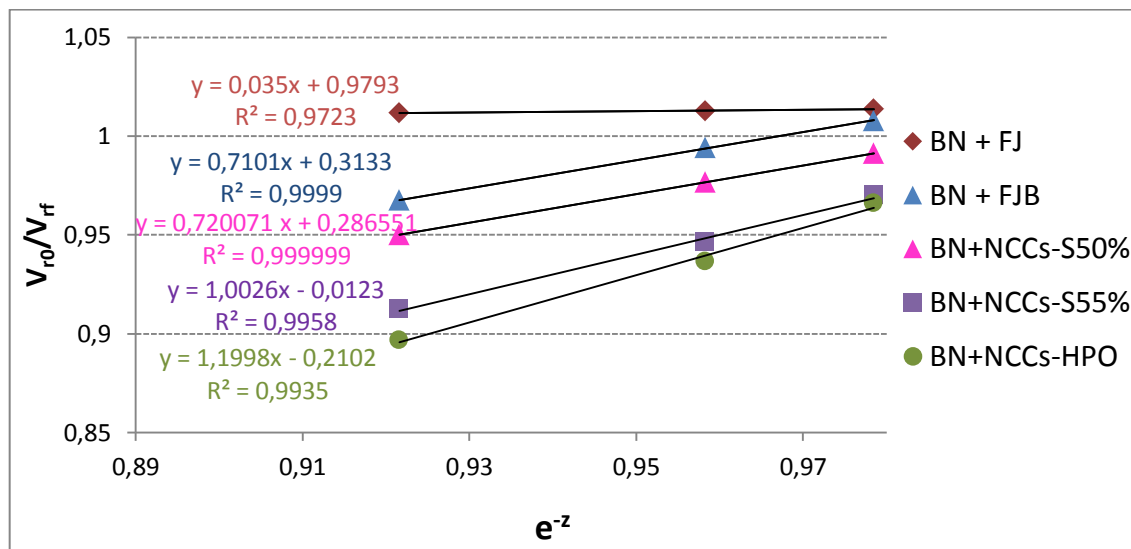
Figura 51 – Variação de V_{r0}/V_{rf} em função de $f/(1-f)$ (Equação de Kraus) para compósitos de BN com: fibras de juta brutas, fibras de juta branqueadas ou nanocelulose, indicando, com as respectivas cores, as equações das linhas de tendência e coeficiente de determinação (R^2).



É possível observar por meio da Figura 51 que os dados de V_{r0}/V_{rf} versus $f/(1-f)$ apresentaram comportamento linear, com ajuste satisfatório ($R^2=0,964$) para a BN com fibras de juta brutas, e com melhores ajustes para os demais compósitos. Os compósitos com fibras de juta brutas apresentaram valores de V_{r0}/V_{rf} maiores que 1, o que pode ser indício de fraca adesão ou fibras não aderentes à matriz de borracha, uma vez que a razão de V_{r0}/V_{rf} pode aumentar devido à possível solvatação das fibras não aderidas à matriz^[165], fazendo com que os valores de V_{rf} desses compósitos sejam menores que o valor de V_{r0} da borracha pura. Já os demais compósitos, principalmente a BN com NCCs-S55% e NCCs-HPO, apresentaram baixos valores de V_{r0}/V_{rf} , conforme há a adição de carga, e maior inclinação da reta, dado pelo parâmetro m da Equação de Kraus (Equação 16). De uma forma geral, o parâmetro m define o grau de interação entre a matriz de borracha e a carga^[165]. Observando as equações das linhas de tendência obtidas, os compósitos de BN com NCCs-HPO e NCCs-S55% apresentaram os maiores valores de m , de aproximadamente 1,91 e 1,59, respectivamente. Tal resultado indica que há melhor interação entre essas amostras de NCCs com a borracha, se comparadas aos demais compósitos. Outros parâmetros para confirmação deste resultado

podem ser extraídos do gráfico V_{r0}/V_{rf} versus e^{-z} (Equação de Cunneen-Russell), mostrado na Figura 51.

Figura 52 - Variação de V_{r0}/V_{rf} em função de e^{-z} (Equação de Cunneen-Russell) para compósitos de BN com: fibras de juta brutas, fibras de juta branqueadas ou nanocelulose, indicando, com as respectivas cores, as equações das linhas de tendência e coeficiente de determinação (R^2).



É possível observar por meio da Figura 51 que os dados de V_{r0}/V_{rf} versus e^{-z} apresentaram comportamento linear, com ajuste satisfatório ($R^2=0,979$) para a BN com fibras de juta brutas, e com melhores ajustes para os demais compósitos. Observando as funções das linhas de tendência encontradas, é possível determinar os valores dos parâmetros a e b da Equação de Cunneen-Russell (Equação 17) para os compósitos. As amostras de BN com NCCs-HPO e NCCs-S55% apresentaram os maiores valores de a (1,20 e 1,00; respectivamente) e os menores valores de b (-0,21 e -0,01; respectivamente). Segundo o modelo de Cunneen-Russell, altos valores de a e baixos valores de b indicam fortes interações entre polímero-carga^[164, 165]. Deste modo, os resultados apresentados sugerem que a interação mais efetiva acontece entre a borracha natural e as amostras de NCCs, NCCs-HPO e NCCs-S55%, quando comparadas às fibras brutas e branqueadas, e à NCCs-S50%. Um resumo dos resultados de densidade de ligações cruzadas e dos parâmetros estudados, segundo as Equações de Kraus e Cunneen-Russell, para os compósitos de BN com fibras de juta ou NCCs, é apresentado na Tabela 17.

Tabela 17- Densidade de ligações cruzadas (ν) e parâmetros de inchamento, de acordo com as equações de Kraus e Cunneen-Russell, dos compósitos com fibras de juta brutas (FJ), branqueadas (FJB); NCCs obtidos por H_2SO_4 (NCCs-S50% e NCCs-S55%) e os obtidos por H_3PO_4 (NCCs-HPO).

Amostra	ν (gmol/cm ³) $\times 10^{-5}$	V_{r0}/V_{rf}	m	a	b
BN pura	4,16 \pm 0,03	1	-	-	-
BN + FJ 2,5	4,03 \pm 0,03	1,014			
BN + FJ 5	4,04 \pm 0,02	1,013	0,0386	0,0350	0,9793
BN + FJ 10	4,05 \pm 0,04	1,012			
BN + FJB 2,5	4,09 \pm 0,03	1,008			
BN + FJB 5	4,22 \pm 0,02	0,994	0,9113	0,7101	0,3133
BN + FJB 10	4,51 \pm 0,03	0,968			
BN + NCCs-S50% 2,5	4,26 \pm 0,01	0,991			
BN + NCCs-S50% 5	4,41 \pm 0,03	0,977	1,1468	0,7201	0,2866
BN + NCCs-S50% 10	4,72 \pm 0,02	0,950			
BN + NCCs-S55% 2,5	4,48 \pm 0,02	0,970			
BN + NCCs-S55% 5	4,76 \pm 0,03	0,946	1,5944	1,0026	-0,0123
BN + NCCs-S55% 10	5,21 \pm 0,03	0,912			
BN + NCCs-HPO 2,5	4,53 \pm 0,02	0,966			
BN + NCCs-HPO 5	4,89 \pm 0,02	0,936	1,9072	1,1998	-0,2102
BN + NCCs-HPO 10	5,44 \pm 0,03	0,897			

De fato, os resultados obtidos anteriormente corroboram com os apresentados para a densidade de ligações cruzadas. O aumento em rigidez da borracha natural com a adição de fibras e, principalmente, com a adição de NCCs (NCCs-S55% e NCCs-HPO), confirmado pelo aumento em módulo de elasticidade e aumento nos valores de torque máximo, observados anteriormente nos ensaios mecânicos e de reometria, está relacionado à redução na mobilidade das moléculas de borracha. Neste caso, nos ensaios de inchamento, a absorção de solvente também é influenciada por essas interações entre carga-matriz. Nos compósitos que apresentaram melhores propriedades mecânicas (módulo e resistência à tração), a quantidade de solvente absorvida pela amostra diminuiu, possivelmente não só pela forte interação polímero-solvente, como também pelo grande aumento em área superficial das cargas, no caso dos compósitos de BN com NCCs, o que dificultou ainda mais a permeação do solvente no polímero, influenciando no aumento dos valores de densidade de ligações cruzadas.

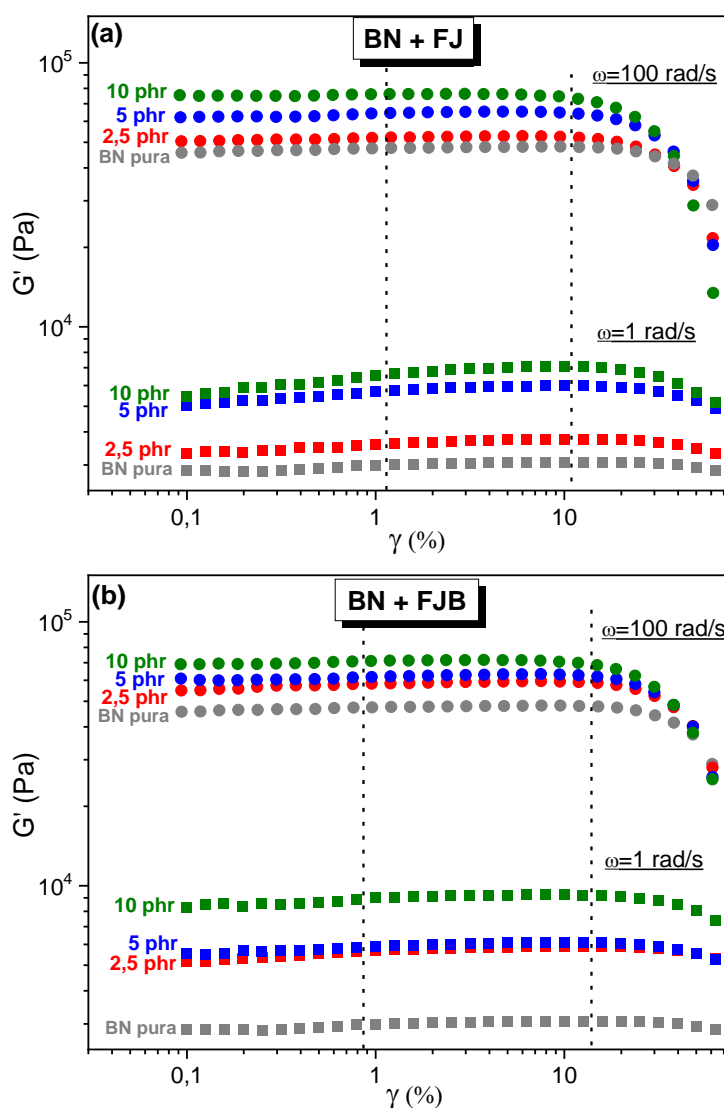
4.4.6. Reologia rotacional dos compósitos não vulcanizados

Os ensaios de reologia realizados na BN e compósitos com fibras de juta ou NCCs após coagulação e secagem, ou seja, antes do processamento e vulcanização, serão apresentados nos tópicos a seguir.

4.4.6.1. Ensaio de varredura de deformação

Na Figura 53, são mostrados os resultados dos ensaios de varredura de deformação, realizados para as amostras de BN pura e para os compósitos com fibras de juta brutas e branqueadas.

Figura 53 - Curvas de G' em função da deformação de BN pura e compósitos com: (a) fibras de juta brutas (FJ); (b) branqueadas (FJB).



Conforme observado na Figura 53 (a), a faixa de deformação considerada dentro da RVL, que coincide para todos os compósitos com fibras de juta brutas e para a borracha natural pura, foi indicada pelas linhas pontilhadas e está compreendida entre aproximadamente 1 e 10% de deformação. Já para os compósitos com fibras de juta branqueadas [Figura 53(b)], esta faixa está entre 1 e 13% de deformação.

Nas Figuras 54 e 55, são mostrados os resultados dos ensaios de varredura de deformação, realizados para as amostras de BN pura e para os compósitos com nanocristais de celulose, indicando-se a faixa de deformação contida na RVL entre as linhas pontilhadas.

Figura 54 - Curvas de G' em função da deformação de BN pura e compósitos com NCCs obtidos por H_2SO_4 : (a) NCCs-S50% e (b) NCCs-S55%;

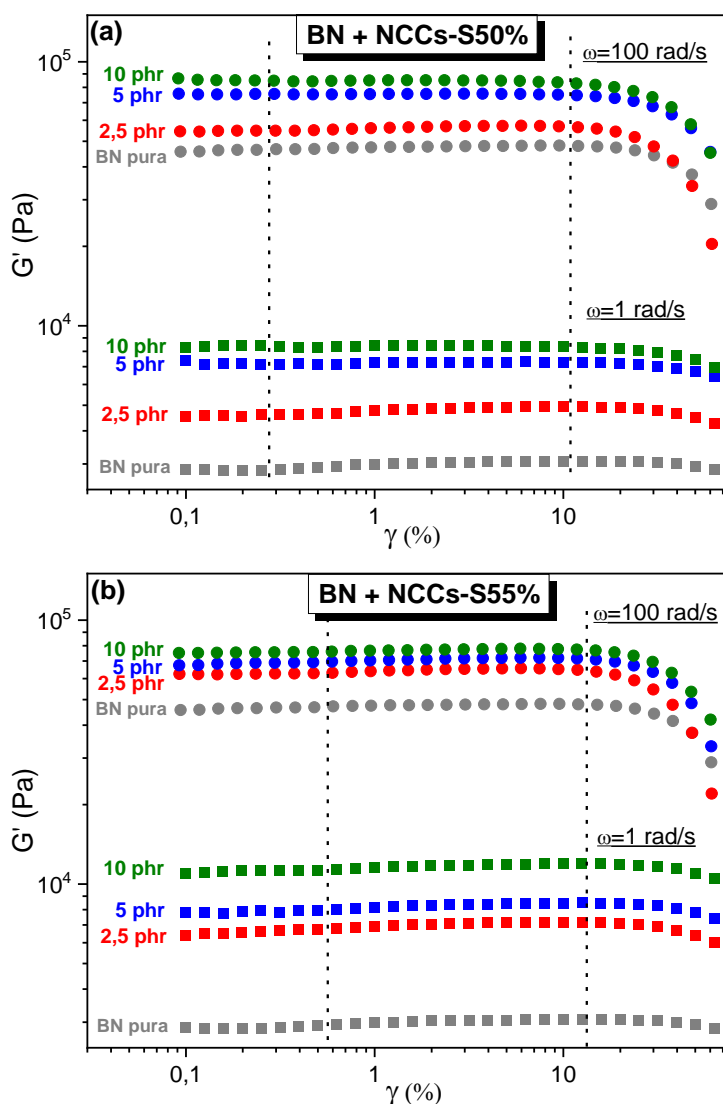
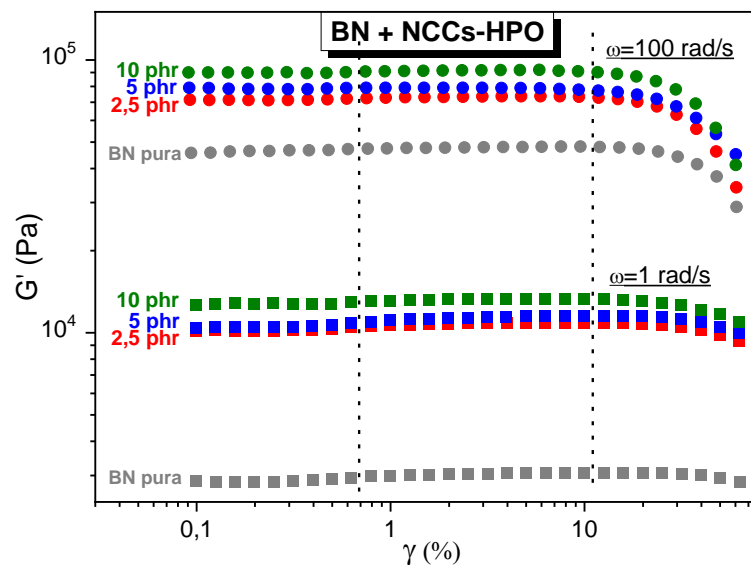


Figura 55- Curvas de G' em função da deformação de BN pura e compósitos com NCCs por H_3PO_4 (NCCs-HPO).

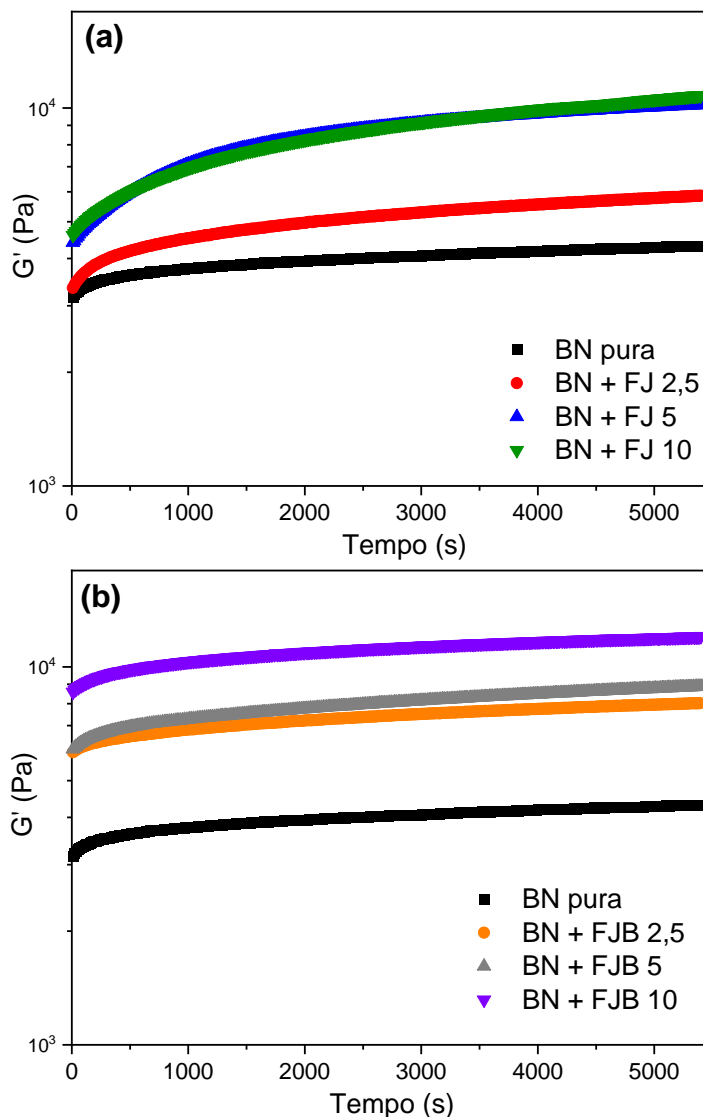


Conforme observado na Figura 54 (a), a faixa de deformação considerada dentro da RVL, que coincide para todos os compósitos com NCCs-S50% e para a borracha natural pura, está compreendida entre 0,3 e 10% de deformação. Para os compósitos com NCCs-S55% [Figura 54(b)], esta faixa se apresenta entre 0,6 a 13% de deformação. Já para os compósitos com NCCs-HPO (Figura 55), a faixa corresponde de 0,8 a 10% de deformação. Desta forma, adotou-se a deformação de 2% para a realização dos ensaios de varredura de tempo e COPA para todas as amostras, uma vez que se trata de um valor relativamente baixo e que está compreendido no regime de viscoelasticidade linear da borracha natural pura e de todos os compósitos.

4.4.6.2. Ensaio de varredura de tempo

Na Figura 56, são mostrados os resultados dos ensaios de varredura de tempo, realizados para as amostras de BN pura e para os compósitos com fibras de juta brutas e branqueadas.

Figura 56 - Curvas de G' em função do tempo de BN pura e compósitos com: (a) fibras de juta brutas (FJ); (b) branqueadas (FJB).



Por meio da Figura 56 é possível observar que tanto a BN pura quanto os compósitos apresentaram um aumento significativo no módulo de armazenamento (G') até aproximadamente 1000 s, e após esse tempo este aumento é menos pronunciado. Nota-se que com o aumento da quantidade de carga adicionada à BN há um aumento nos valores dos módulos, para ambas as fibras, brutas e branqueadas. Entretanto, para os compósitos com fibras de juta brutas, observa-se que o aumento de G' não foi proporcional ao teor de fibras na composição de BN, uma vez que os compósitos com 5 e 10 phr apresentam curvas semelhantes. Isso pode ser indício de pouca influência desta carga na matriz de borracha natural, possivelmente por fraca adesão entre carga-matriz, assim como indicado anteriormente no estudo de densidade de ligações cruzadas.

Nas Figuras 57 e 58, são mostrados os resultados dos ensaios de varredura de tempo, realizados para as amostras de BN pura e para os compósitos com nanocelulose.

Figura 57 - Curvas de G' em função do tempo de BN pura e compósitos com NCCs obtidos por ácido sulfúrico por diferentes parâmetros: (a) NCCs-S50% e (b) NCCs-S55%.

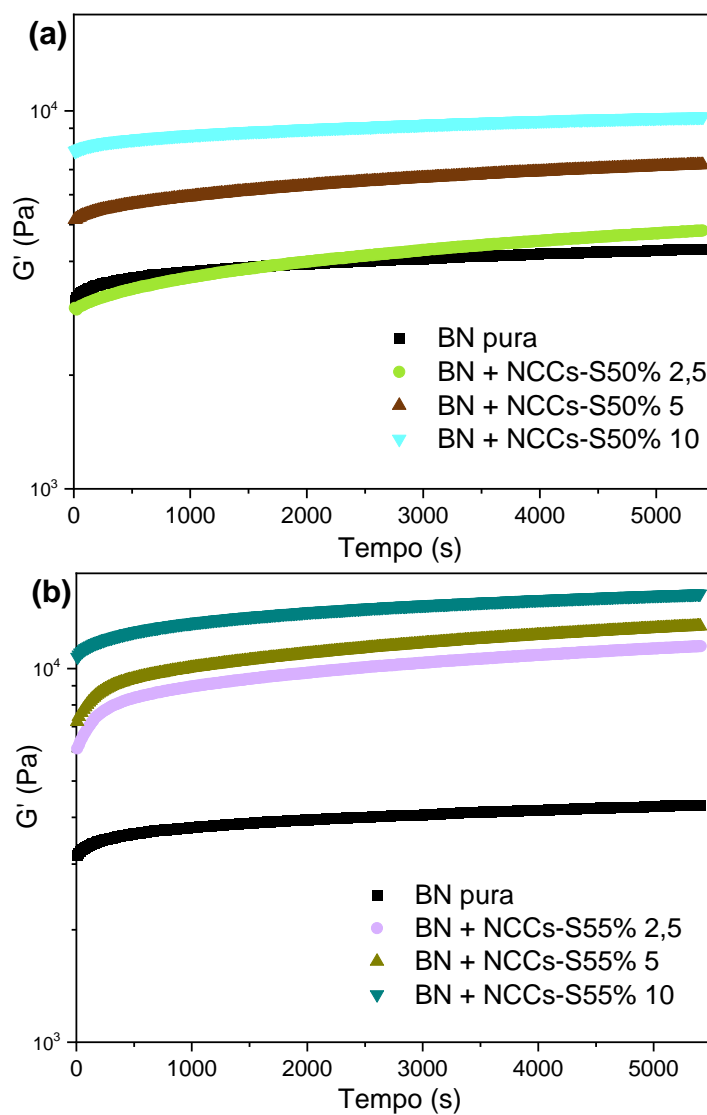
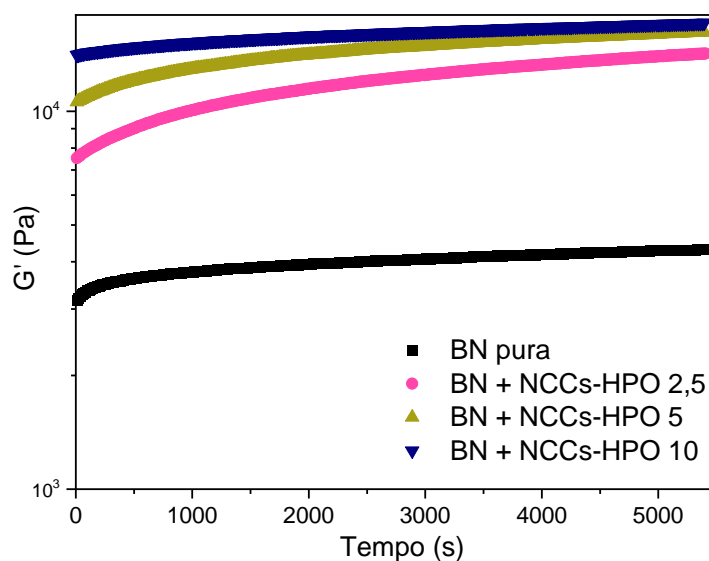


Figura 58 - Curvas de G' em função do tempo de BN pura e compósitos com NCCs-HPO.

Por meio das Figuras 57 e 58 é possível observar que os três compósitos com nanocelulose, com teores de 2,5 e 5 phr, também apresentaram um aumento significativo no módulo de armazenamento (G') até aproximadamente 1000 s, e após esse tempo o aumento é menos pronunciado. Para todos os compósitos com 10 phr de NCCs, nota-se que este aumento de G' até o tempo de 1000 s é menos pronunciado.

Em relação ao comportamento de G' crescente durante todo o ensaio de varredura de tempo para a BN e compósitos, a literatura^[177, 178] apresentou resultados semelhantes, e reportou que este aumento progressivo de G' com o tempo, sob temperatura suficiente para o amolecimento da BN, ocorre principalmente para baixas frequências e são atribuídas a reações de gelificação termicamente ativadas (radicais livres), que ocasionam restrições da movimentação molecular, manifestadas por relaxamentos mais lentos das cadeias da BN. Esta reação é inerente da borracha natural e é causada principalmente pela presença de proteínas contidas no material, e pode ocorrer até mesmo durante seu tempo de armazenamento^[179]. Outro efeito que contribui para este comportamento está relacionado ao preparo dos corpos de prova, os quais passaram em cilindro de laboratório por 50 vezes. Com a aplicação de cisalhamento, a estrutura das moléculas e do reforço, fibras ou NCCs, se orienta. Porém, essa orientação não se mantém por muito tempo, e a desorientação ocorre. Para as partículas de reforço, a desorientação não depende apenas do movimento browniano das moléculas poliméricas, sendo a força motriz, principalmente, as interações inter partículas.

Assim, compósitos submetidos à aplicação de cisalhamento estão fora do seu estado de equilíbrio. Quando mantidos a temperatura constante, durante um intervalo de tempo, pode-se observar que G' aumenta com o tempo, devido ao reestabelecimento do equilíbrio (desorientação)^[180].

Como neste trabalho o aumento mais pronunciado do módulo G' ocorre até cerca de 1000 s, foi estipulado um tempo de 15 min de relaxação antes do começo dos ensaios de varredura de deformação, reportados no item anterior, e de COPA reportados a seguir, conforme descrito na metodologia do ensaio (item 3.2.4).

4.4.6.3. Ensaio de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (COPA)

As curvas de viscosidade complexa (η^*) em função da frequência, obtidas por meio do ensaio de COPA, para a BN pura e para os compósitos com fibras de juta brutas e branqueadas foram mostradas nas Figuras 59 e 60.

Figura 59 - Curvas de viscosidade complexa em função da frequência para a BN pura e os compósitos com fibras de juta brutas.

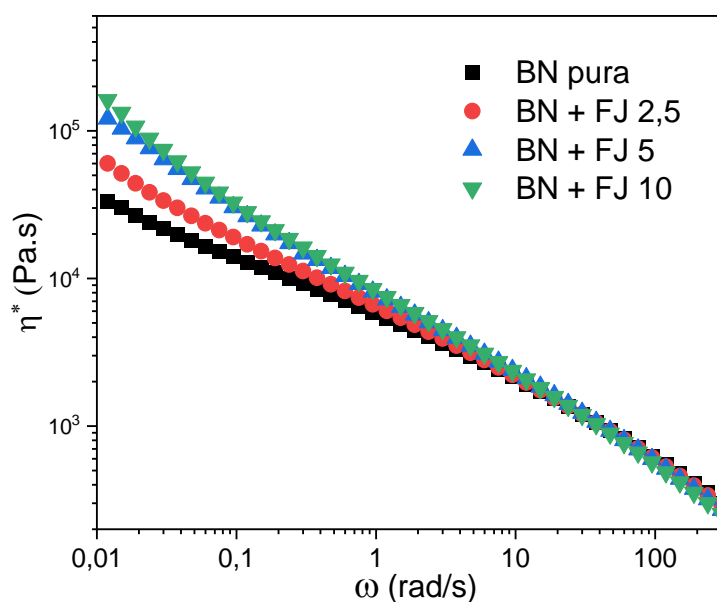
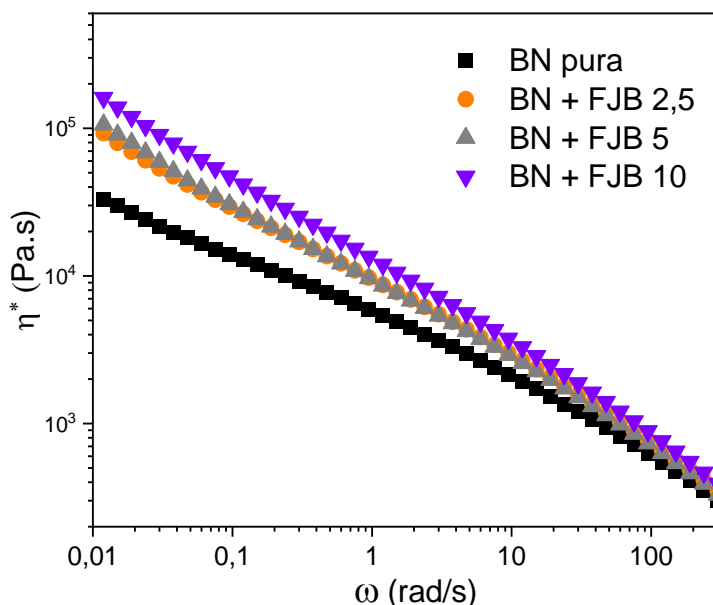


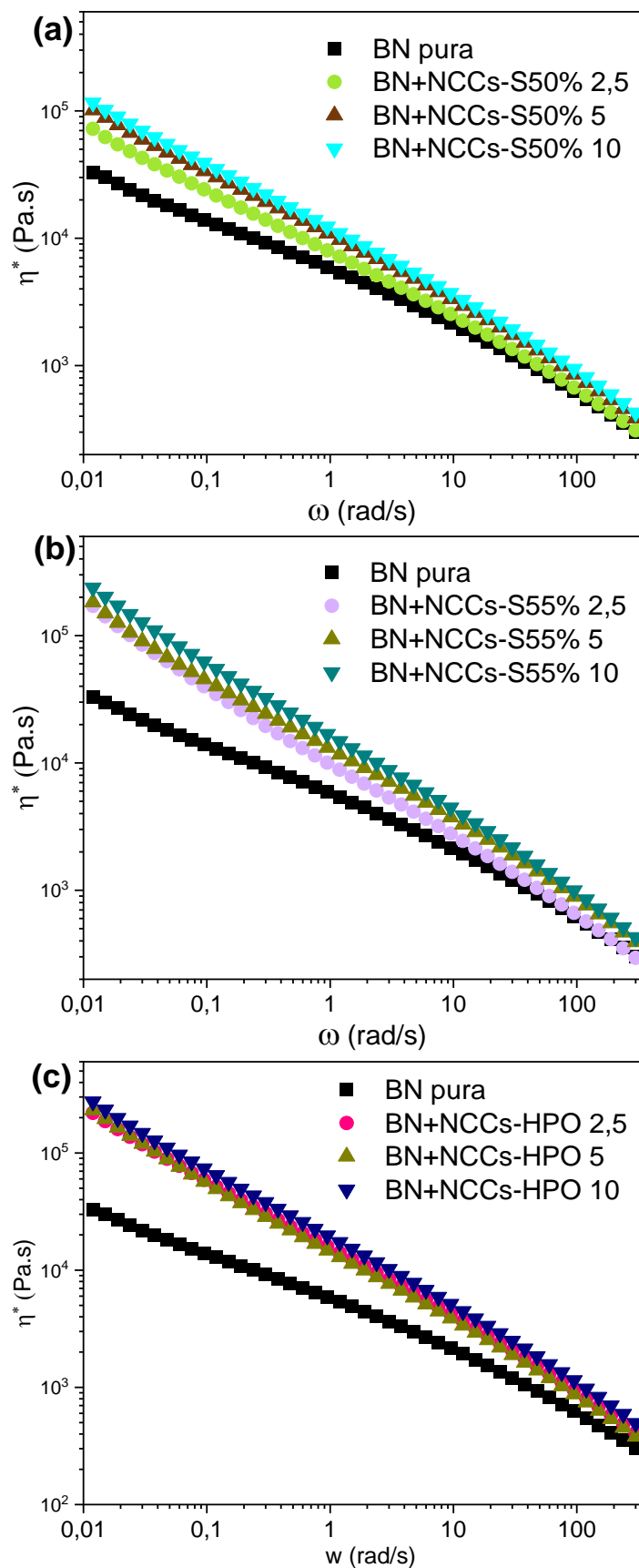
Figura 60 - Curvas de viscosidade complexa em função da frequência para a BN pura e os compósitos com fibras de juta branqueadas (FJB).



Como pode ser observado nas Figuras 59 e 60, tanto a BN pura quanto os compósitos apresentaram comportamento pseudoplástico típico, com a viscosidade complexa diminuindo com o aumento da frequência aplicada. Nota-se um significativo aumento da viscosidade com adição das fibras, tanto brutas como branqueadas, para baixas frequências. Em altas frequências, os compósitos apresentaram viscosidade próxima à borracha natural pura, sendo que os compósitos com fibras de juta brutas apresentaram viscosidade ligeiramente menores que a BN pura. Não foi observado platô Newtoniano para nenhuma das amostras, na faixa de frequência analisada.

As curvas de viscosidade complexa (η^*) em função da frequência, obtidas por meio do ensaio de COPA, para a BN pura e para os compósitos com nanocelulose foram mostradas na Figura 61.

Figura 61 - Curvas de viscosidade complexa em função da frequência para a BN pura e compósitos com NCCs obtidos por ácido sulfúrico: (a) NCCs-S50% e (b) NCCs-S55%; e (c) NCCs-HPO.



É possível observar por meio da Figura 61 que os compósitos com nanocelulose também apresentaram comportamento pseudoplástico típico. Nota-se um aumento mais pronunciado da viscosidade com adição de NCCs-S55% e NCCs-HPO, para baixas frequências. Esses resultados indicam que os nanocristais de celulose exercem forte influência na matriz de borracha natural, possivelmente por forte adesão entre carga-matriz^[104, 164], como indicado anteriormente no estudo de densidade de ligações cruzadas, causando restrição na mobilidade das cadeias. Novamente, não foi observado platô Newtoniano para nenhuma das amostras, na faixa de frequência analisada.

As curvas de módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') em função da frequência, obtidas por meio do ensaio de COPA, para a BN pura e para os compósitos com fibras ou nanocristais de celulose, foram mostradas nas Figuras 62 e 63.

Figura 62 - Curvas G' e G'' em função da frequência para a BN pura e com: (a) e (b) fibras de juta brutas (FJ); (c) e (d) branqueadas (FJB), respectivamente.

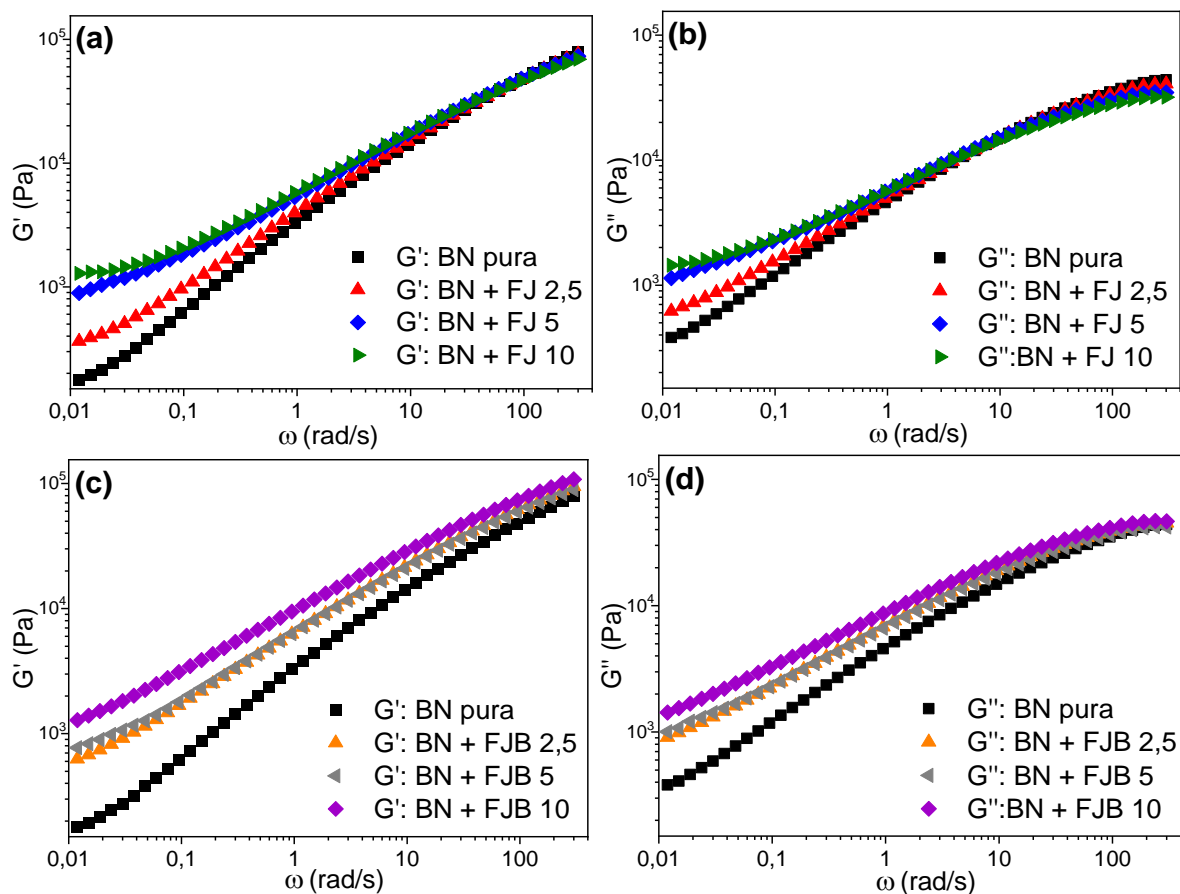
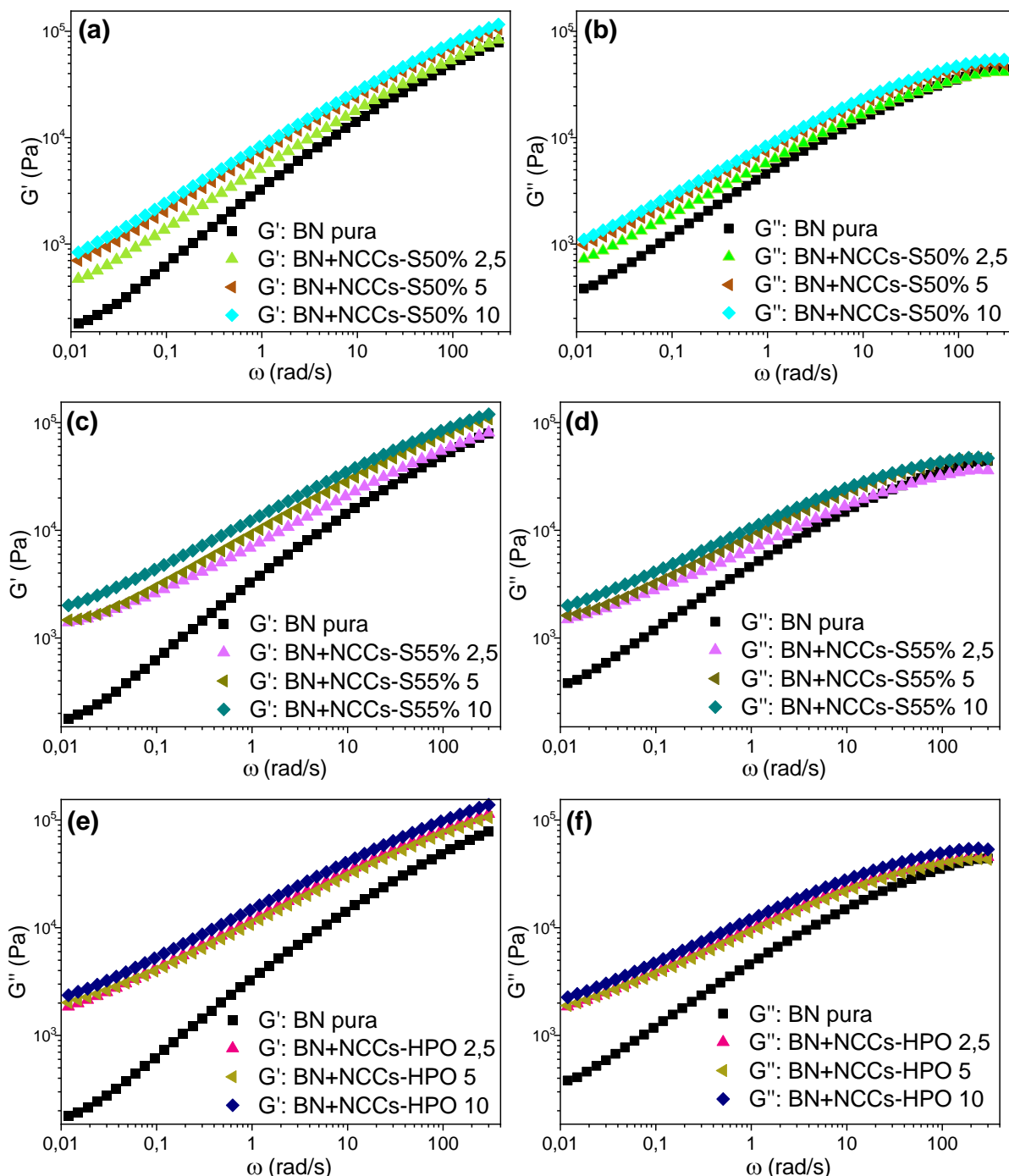


Figura 63 - Curvas G' e G'' em função da frequência para a BN pura e com: (a) e (b) NCCs-S50%; (c) e (d) NCCs-S55%; (e) e (f) NCCs-HPO, respectivamente.



Para facilitar a interpretação dos dados apresentados nas Figuras 62 e 63, foram apresentados na Tabela 18 os valores de módulo de armazenamento (G'), módulo de perda (G'') e viscosidade complexa (η^*), para frequência de 0,01 rad/s.

Como pode ser observado nas Figuras 62 e 63 e na Tabela 18, todos os compósitos, tanto com fibras quanto com nanocelulose, apresentaram maiores valores de G' e G'' em baixas frequências, quando comparados à BN pura. Nota-se

um aumento mais pronunciado para os compósitos com NCCs-S55% e NCCs-HPO. Destaca-se também que para a BN com 10 phr de NCCs-S55%, e com 5 e 10 phr de NCCs-HPO, os módulos G'' não ultrapassaram os módulos de G' (vide Tabela 18). Isso propõe que para estes compósitos, há a predominância do comportamento pseudo-sólido durante o ensaio, indicando que há a adição das cargas tem maior efeito na restrição do movimento dos segmentos das cadeias poliméricas responsáveis pelas interações de longo alcance. Em altas frequências (acima de 100 rad/s), a adição tanto de fibras quanto de NCCs na BN não afetou significativamente o comportamento reológico da borracha, ou seja, as cargas exercem fraca influência nos segmentos de cadeia de BN com interações de curto alcance.

Tabela 18 - Valores de módulo de armazenamento (G'), módulo de perda (G'') e viscosidade complexa (η^*) tomados para frequência de 0,01 rad/s para a BN pura e compósitos.

Amostra	G' (Pa)	G'' (Pa)	η^* (kPa.s)
BN pura	178	381	33
BN + FJ 2,5	362	620	60
BN + FJ 5	891	1137	121
BN + FJ 10	1285	1441	162
BN + FJB 2,5	626	909	92
BN + FJB 5	771	1003	106
BN + FJB 10	1283	1428	161
BN + NCCs-S50% 2,5	471	724	72
BN + NCCs-S50% 5	701	985	101
BN + NCCs-S50% 10	835	1102	116
BN + NCCs-S55% 2,5	1397	1489	171
BN + NCCs-S55% 5	1468	1620	183
BN + NCCs-S55% 10	2015	2001	238
BN + NCCs-HPO 2,5	1853	1856	220
BN + NCCs-HPO 5	2021	1894	232
BN + NCCs-HPO 10	2365	2263	274

Estudos ^[142, 181] também reportaram aumento significativo do módulo G' com a adição de nanocargas, principalmente para frequências abaixo de 1 rad/s. Para o caso de homopolímeros, os valores de G' e de G'' nas zonas de baixa frequência apresentam inclinações terminais características iguais a 2 e a 1, respectivamente,

em escala logarítmica. Entretanto, a introdução de nanocargas no material faz com que ocorra um desvio desse comportamento, de modo que a inclinação dos módulos tende a diminuir, formando quase um platô, principalmente no caso do G' , em função do aumento do número de partículas por unidade de volume de material (alto grau de dispersão). O efeito não terminal em baixas frequências tende, como já descrito, ao comportamento reológico de um pseudo-sólido. É utilizado o termo “pseudo” porque no caso de um sólido real o valor de G' é várias ordens de magnitude mais alto do que o G'' , o que não ocorre nestes compósitos. Tal comportamento pode ser atribuído à formação de redes tridimensionais pelas nanocargas, causando o efeito chamado de percolação das cadeias poliméricas entre a rede de partículas, que impede que as cadeias relaxem completamente.

Os resultados reológicos aqui apresentados corroboram com os apresentados nas análises de densidade de ligações cruzadas, nos ensaios mecânicos e de reometria, os quais indicam que há fortes interações carga-matriz entre a nanocelulose e a borracha natural, principalmente para os compósitos de BN com NCCs-S55% e NCCs-HPO. Desta forma, estes compósitos apresentam aumento no número de partículas por unidade de volume (melhor dispersão), em relação aos demais compósitos estudados, evidenciado pelo maior aumento nos valores de G' e G'' a baixas frequências, reportados, por exemplo, para frequência de 0,01 rad/s apresentada na Tabela 18, e pela maior diminuição na inclinação dos módulos, principalmente de G' , na região de baixa frequência, observado na comparação entre as Figuras 62 e 63.

5. CONCLUSÕES (CAPÍTULO II)

As avaliações das propriedades básicas do látex de borracha natural comercial indicaram que este material apresentou propriedades satisfatórias para utilização em compósitos de borracha, uma vez que apresentou baixos valores de teor de extrato acetônico e teor de cinzas. O alto valor de viscosidade Mooney da borracha natural sugeriu possível dificuldade de processamento em cilindro. Por isso, fez-se necessária a adição de óleo plastificante na formulação básica de BN e compósitos.

Por meio dos ensaios de tração e dureza foram observados aumentos da dureza e nos módulos a 100 e 300% de deformação com adição de fibras, tanto brutas como branqueadas, na BN, o que pode indicar o aumento da rigidez dos compósitos, não havendo grande redução na deformação da BN. Entre os compósitos com NCCs, houve aumento nos valores de resistência à tração em função do aumento do teor de NCCs-S55% e de NCCs-HPO na BN, além de aumentos mais pronunciados nos módulos, sem perda significativa em alongamento, indicando que essas cargas atuaram como reforço da matriz de BN.

Os ensaios reométricos mostraram que a adição das fibras e de todas as amostras de NCCs na borracha natural aumentou os valores de torque máximo (M_H) e ΔM da BN, sendo que um aumento mais pronunciado foi observado para os compósitos com os NCCs-S55% e os NCCs-HPO, o que pode ser devido a algumas diferenças existentes entre as amostras de NCCs, como a maior razão de aspecto dos NCCs-S55% e NCCs-HPO em relação aos NCCs-S50%.

De acordo com a análise de MEV, foi possível observar que os compósitos com fibras branqueadas possuem fibras menores e mais dispersas ao longo da matriz de BN, quando comparados com os compósitos com fibras brutas. Em relação aos compósitos com NCCs, não foi possível a observação dos nanocristais em nanoescala com os aumentos utilizados. Entretanto, foi observado que há maior número de aglomerados para os compósitos com os NCCs obtidos com 50% de ácido sulfúrico, o que pode explicar o menor desempenho mecânico observado nos ensaios de tração. Para os compósitos com NCCs obtidos com 55% de ácido sulfúrico e com ácido fosfórico observou-se menor número de aglomerados, o que pode estar relacionado aos maiores valores de resistência à tração, módulos e dureza.

As análises de densidade de ligações cruzadas apresentaram informações a respeito das interações carga-matriz dos compósitos. Houve aumentos significativos de densidade de ligações cruzadas com adição de fibras branqueadas na BN e, principalmente, com as amostras de NCCs. Por meio das equações de Kraus e Cunneen-Russell, foi possível observar a tendência linear desses aumentos com a adição das cargas. A maior inclinação das linhas de tendência, observada principalmente para os compósitos com NCCs-S55% e NCCs-HPO, indicou fortes interações entre os nanocristais e a matriz de borracha, em comparação com os demais compósitos analisados.

As análises reológicas realizadas com os compósitos de BN antes do processamento, ou seja, sem os aditivos de vulcanização, mostraram que, no ensaio de COPA, realizado dentro do RVL, os compósitos de BN com NCCs-S55% e NCCs-HPO apresentaram os maiores valores de módulos de armazenamento (G') e de perda (G''), e predominância de G' em comparação com G'' para os compósitos com NCCs-HPO, na região de baixa frequência. Para esses compósitos, destacou-se, também, maior redução na inclinação dos módulos, principalmente em G' , para baixa frequência.

O comportamento reológico dos compósitos corroborou com os ensaios mecânicos, as análises de densidade de ligações cruzadas e com a caracterização morfológica, porque os compósitos com NCCs-S55% e NCCs-HPO apresentaram a mais alto grau de

dispersão das cargas (fibra ou NCCs), ou seja, aumento do número de partículas por unidade de volume de compósito, em relação aos outros compósitos estudados.

CONCLUSÕES FINAIS

Neste trabalho de doutorado, diferentes compósitos foram obtidos a partir das fibras de juta e látex de borracha natural. A utilização de diferentes formas das fibras, sejam elas brutas, branqueadas ou nanocelulose, originaram compósitos com propriedades distintas.

Em relação aos nanocristais de celulose extraídos da fibra de juta, foram selecionadas três amostras extraídas por diferentes parâmetros, que de acordo com os ensaios de caracterização como DRX, TGA e microscopia de força atômica, apresentaram propriedades como cristalinidade, temperatura de início de degradação e dimensões dos nanocristais adequadas para a produção de compósitos.

Os resultados aqui apresentados sugeriram que, dentre os compósitos com fibras em microescala (brutas e branqueadas), os compósitos com fibras branqueadas apresentaram comportamento mecânico superior. Além disso, estes apresentaram maior densidade de ligações cruzadas, indicando maiores interações carga-matriz que os compósitos com fibras de juta brutas.

Dentre os compósitos de BN com NCCs, os compósitos com os NCCs obtidos com 55% de ácido sulfúrico e a NCCs obtidos com ácido fosfórico apresentaram propriedades mecânicas superiores quando comparados aos compósitos de BN com NCCs obtidos com 50% de ácido sulfúrico, confirmando que o método e a escolha dos parâmetros de hidrólise das fibras alteraram significativamente não só as propriedades dos NCCs mas também as dos compósitos obtidos.

Por meio das análises de densidade de ligações cruzadas, foi possível obter informações a respeito das interações carga-matriz dos compósitos. Houve aumentos significativos de densidade de ligações cruzadas, principalmente com adição de NCCs na borracha natural. A maior inclinação das linhas de tendência observada pelas equações de Kraus e Cunneen-Russell indicou fortes interações entre os nanocristais e a matriz de borracha, principalmente para os NCCs obtidos com 55% de ácido sulfúrico e os NCCs obtidos com ácido fosfórico, em comparação aos demais compósitos analisados.

As análises reológicas dos compósitos corroboraram com os resultados de reometria, ensaios mecânicos e de densidade de ligações cruzadas obtidos para os compósitos de BN. Nos ensaios de COPA, para os compósitos de BN com

NCCs-S55% e NCCs-HPO, os resultados indicaram que estes compósitos apresentaram comportamento, predominantemente, de pseudo-sólido durante o ensaio, ou seja, a adição das cargas restringe a relaxação dos segmentos de cadeias poliméricas que interagem a longo alcance.

Por fim, concluiu-se que os resultados aqui obtidos indicaram que houve fortes interações entre as cargas, tanto as fibras de juta quanto os nanocristais de celulose e a BN, principalmente para os NCCs obtidos com 55% de ácido sulfúrico e os NCCs obtidos com ácido fosfórico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALI, S. D. et al. Novel CNC/silica hybrid as potential reinforcing filler for natural rubber compounds. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 5, p. 48332, 5 fev. 2020.
2. DANAFAR, F.; KALANTARI, M. A Review of Natural Rubber Nanocomposites Based on Carbon Nanotubes. **Journal of Rubber Research**, v. 21, n. 4, p. 293–310, 2018.
3. VISAKH, P. M. et al. Effect of cellulose nanofibers isolated from bamboo pulp residue on vulcanized natural rubber. **BioResources**, v. 7, n. 2, p. 2156–2168, 27 mar. 2012.
4. SUBRAMANIAM, A. Natural Rubber. In: MORTON, M. (Ed.). . **Rubber Technology**. Kuala Lumpur, Malaysia: Kluwer Academic Publishers, 1999. p. 179–207.
5. KLINGENSMITH, W.; RODGERS, B. Natural Rubber and Recycled Materials. In: RODGERS, B. (Ed.). . **Rubber Compounding, Chemistry and Applications**. [s.l.] Marcel Dekker, Inc., 2004.
6. MATHEW, N. M. Natural Rubber. In: DE, S. K.; WHITE, J. R. (Eds.). . **Rubber Technologist's Handbook**. Shawbury, United Kingdom: Rapra Technology Ltd., 2001. p. 11–46.
7. DATTA, R. N.; INGHAM, F. A. A. Rubber Additives - Compounding Ingredients. In: DE, S. K.; WHITE, J. R. (Eds.). . **Rubber Technologist's Handbook**. Shawbury, United Kingdom: Rapra Technology Ltd., 2001. p. 167–203.
8. SARTORI, É. C.; JUAREZ, G. E.; FRANCISCO, B. A. **Borrachas e Seus Aditivos- Componentes, Influências e Segredos**. Porto Alegre: Suliani editora, 2010.
9. JOSEPH, S.; JACOB, M.; THOMAS, S. Natural Fiber – Rubber Composites and Their Applications. In: MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. (Eds.). . **Natural Fibers , Biopolymers , and Biocomposites**. [s.l.] CRC Press, 2005.
10. MOHANTY, A. K. et al. Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites: An Introduction. In: MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. (Eds.). . **Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites**. [s.l.] CRC Press, 2005.
11. M.R., S. et al. A comprehensive review of techniques for natural fibers as reinforcement in composites: Preparation, processing and characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 207, p. 108–121, mar. 2019.
12. SINGH, H.; SINGH, T. Effect of fillers of various sizes on mechanical characterization of natural fiber polymer hybrid composites: A review. **Materials Today: Proceedings**, v. 18, p. 5345–5350, 2019.
13. SILVA, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661–671, 2009.
14. KHAN, R. A. et al. Comparative Studies of Mechanical and Interfacial Properties Between Jute and E-glass Fiber-reinforced Polypropylene Composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 29, n. 7, p. 1078–1088, 23 jun. 2009.
15. DATTA, J.; WŁOCH, M. Preparation, morphology and properties of natural rubber composites filled with untreated short jute fibres. **Polymer Bulletin**, v. 74, n. 3, p. 763–782, 1 mar. 2016.
16. SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications. **Polymers**, v. 2, n. 4, p. 728–765, 2010.

17. TRACHE, D. et al. Recent progress in cellulose nanocrystals: sources and production. **Nanoscale**, v. 9, n. 5, p. 1763–1786, 2017.
18. MIAO, C.; HAMAD, W. Y. Cellulose reinforced polymer composites and nanocomposites: a critical review. **Cellulose**, v. 20, n. 5, p. 2221–2262, 4 ago. 2013.
19. GAN, P. G. et al. Thermal properties of nanocellulose-reinforced composites: A review. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 11, p. 48544, 15 mar. 2020.
20. VENUGOPAL, B.; GOPALAKRISHNAN, J. Reinforcement of natural rubber using cellulose nanofibres isolated from Coconut spathe. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 8, p. 16724–16731, 2018.
21. KARGARZADEH, H. et al. Advances in cellulose nanomaterials. **Cellulose**, v. 25, n. 4, p. 2151–2189, 27 abr. 2018.
22. DUFRESNE, A. Cellulose nanomaterials as green nanoreinforcements for polymer nanocomposites. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 376, n. 2112, p. 20170040, 13 fev. 2018.
23. BISMARCK, A.; MISHRA, S.; LAMPKE, T. Plant fibers as reinforcement for green composites. In: MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. (Eds.). **Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites**. [s.l.] CRC Press, 2005.
24. GABR, M. H. et al. Mechanical, thermal, and moisture absorption properties of nano-clay reinforced nano-cellulose biocomposites. **Cellulose**, v. 20, n. 2, p. 819–826, 2013.
25. JULKAPLI, N. M.; BAGHERI, S. Progress on nanocrystalline cellulose biocomposites. **Reactive and Functional Polymers**, v. 112, p. 9–21, 2017.
26. TAHERZADEH, M. J.; KARIMI, K. Acid-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: a review. **BioResources**, v. 2, n. 2007, p. 472–499, 2015.
27. PIETAK, A. et al. Atomic force microscopy characterization of the surface wettability of natural fibres. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 7, p. 3627–3635, 2007.
28. YANG, B.; WYMAN, C. E. Characterization of the degree of polymerization of xylooligomers produced by flowthrough hydrolysis of pure xylan and corn stover with water. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 5756–5762, 2008.
29. MUKHERJEE, P. S.; SATYANARAYANA, K. G. Structure and properties of some vegetable fibres -Part 2 Pineapple fibre (*Anannus Comosus*). **Journal of Materials Science**, v. 21, n. 1, p. 51–56, 1986.
30. KASYAPI, N.; CHAUDHARY, V.; BHOWMICK, A. K. Bionanowhiskers from jute: preparation and characterization. **Carbohydrate polymers**, v. 92, n. 2, p. 1116–23, 15 fev. 2013.
31. THOMASON, J. L. Dependence of Interfacial Strength on the Anisotropic Fiber Properties of Jute Reinforced Composites. **Polymer Composites**, v. 31, n. 9, p. 1525–1534, 2010.
32. CORREIA, C. A. **Obtenção e caracterização de PLA reforçado com nanocelulose**. [s.l.] 2015. 116 p. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.
33. DUFRESNE, A. Cellulose and potential reinforcement. In: **Nanocellulose: From Nature to High Performance Tailored Materials**. Berlin: De Gruyter, 2012. p. 1–42.
34. HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. **Chemical reviews**, v. 110, n. 6, p. 3479–500, 2010.
35. LIN, N.; DUFRESNE, A. Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect. **European Polymer Journal**, v. 59, p. 302–325, 2014.

36. MOON, R. J. et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society reviews**, v. 40, n. 7, p. 3941–94, jul. 2011.
37. NG, H. M. et al. Extraction of cellulose nanocrystals from plant sources for application as reinforcing agent in polymers. **Composites Part B: Engineering**, v. 75, p. 176–200, 2015.
38. KLEMM, D. et al. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, v. 44, n. 22, p. 3358–93, 30 maio 2005.
39. 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.
40. SILVA, D. . J.; ALMEIDA, M. L. O. Cellulose whiskers. **IPT Peer-Reviewed Article**, 2009.
41. MANZATO, L. et al. New approach for extraction of cellulose from tucumã's endocarp and its structural characterization. **Journal of Molecular Structure**, v. 1143, p. 229–234, set. 2017.
42. JIA, N.; LI, S.; SUN, R. Nanocomposites of Cellulose/Carbonated Hydroxyapatite by Microwave-assisted Fabrication in Ionic Liquid: Characterization and Thermal Stability. **Iranian Polymer Journal**, v. 20, n. 5, p. 413–421, 2011.
43. Technical Association of the Pulp & Paper Industry. **WI 3021: Standart Terms and Their Definition for Cellulose Nanomaterial.**, 2014.
44. **Standard Terms and Their Definition for Cellulose Nanomaterial: WI 3021.** Disponível em: <<http://www.tappi.org/content/hide/draft3.pdf>>. Acesso em: 17 ago. 2017.
45. LEVIS, S. R.; DEASY, P. B. Production and evaluation of size reduced grades of microcrystalline cellulose. **International journal of pharmaceutics**, v. 213, n. 1–2, p. 13–24, 1 fev. 2001.
46. BITINIS, N. et al. Poly(lactic acid)/natural rubber/cellulose nanocrystal bionanocomposites part I. Processing and morphology. **Carbohydrate polymers**, v. 96, n. 2, p. 611–20, 25 jul. 2013.
47. FRONE, A. N. et al. Morphology and thermal properties of PLA-cellulose nanofibers composites. **Carbohydrate polymers**, v. 91, n. 1, p. 377–84, 2 jan. 2013.
48. DUFRESNE, A.; BELGACEM, M. N. Cellulose-reinforced composites: From micro-to nanoscale. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 20, n. 1, p. 1–10, 2010.
49. LU, J.; ASKELAND, P.; DRZAL, L. T. Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications. **Polymer**, v. 49, p. 1285–1296, 2008.
50. SAITO, T. et al. Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 8, p. 2485–91, ago. 2007.
51. NADERI, A. Nanofibrillated cellulose: properties reinvestigated. **Cellulose**, v. 24, n. 5, p. 1933–1945, 2017.
52. ABDULKHANI, A. et al. Preparation and characterization of modified cellulose nanofibers reinforced polylactic acid nanocomposite. **Polymer Testing**, v. 35, p. 73–79, maio 2014.
53. DUGAN, J. M.; GOUGH, J. E.; EICHHORN, S. J. Bacterial cellulose scaffolds and cellulose nanowhiskers for tissue engineering. **Nanomedicine (London, England)**, v. 8, n. 2, p. 287–98, 2013.
54. ELAZZOUZI-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, jan. 2008.
55. LAHIJI, R. R. et al. Atomic force microscopy characterization of cellulose

- nanocrystals. **Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids**, v. 26, n. 6, p. 4480–8, 16 mar. 2010.
56. DING, S.-Y.; HIMMEL, M. E. The Maize Primary Cell Wall Microfibril: A New Model Derived from Direct Visualization. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 3, p. 597–606, fev. 2006.
57. TOKOH, C. et al. Cellulose synthesized by *Acetobacter xylinum* in the presence of acetyl glucomannan. **Cellulose**, v. 5, n. 4, p. 249–261, 1998.
58. BRITO, B. S. L. et al. Preparation, morphology and structure of cellulose nanocrystals from bamboo fibers. **Cellulose**, v. 19, n. 5, p. 1527–1536, 1 jul. 2012.
59. DUFRESNE, A. Preparation of cellulose nanocrystals. In: **Nanocellulose: From Nature to High Performance Tailored Materials**. Berlin: De Gruyter, 2012. p. 83–123.
60. STELTE, W.; SANADI, A. R. Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibers from Two Commercial Hardwood and Softwood Pulps. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 24, p. 11211–11219, 16 dez. 2009.
61. IWAMOTO, S.; NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. **Applied Physics A**, v. 89, n. 2, p. 461–466, 14 jul. 2007.
62. 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, 17 dez. 2008.
63. DUFRESNE, A. Preparation of microfibrillated cellulose. In: **Nanocellulose: From Nature to High Performance Tailored Materials**. Berlin: De Gruyter, 2012. p. 43–81.
64. 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 & interfaces**, n. 6, p. 6127–6138, 2014.
65. TIBOLLA, H.; MARIA, F.; CECILIA, F. LWT - Food Science and Technology Cellulose nano fibers produced from banana peel by chemical and enzymatic treatment. **LWT Food Science and Technology**, p. 1–8, 2014.
66. TARRÉS, Q. et al. Enzymatically hydrolyzed and TEMPO-oxidized cellulose nanofibers for the production of nanopapers: morphological, optical, thermal and mechanical properties. **Cellulose**, v. 24, n. 9, p. 3943–3954, 4 set. 2017.
67. NICKERSON, R. F.; HABRLE, J. A. Cellulose Intercrystalline Structure. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 39, n. 11, p. 1507–1512, 1947.
68. RÅNBY, B. G.; BANDERET, A.; SILLÉN, L. G. Aqueous Colloidal Solutions of Cellulose Micelles. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 3, p. 649–650, 1949.
69. SAJITHKUMAR, K. J.; VISAKH, P. M.; RAMASAMY, E. V. Moringa oleifera (Drum Stick Vegetable Fibre) Based Nanocomposites with Natural Rubber: Preparation and Characterizations. **Waste and Biomass Valorization**, v. 7, n. 5, p. 1227–1234, 25 fev. 2016.
70. MARIANO, M.; EL KISSI, N.; DUFRESNE, A. Cellulose nanocrystals and related nanocomposites: Review of some properties and challenges. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 52, n. 12, p. 791–806, 2014.
71. SAMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 2, p. 612–26, 2005.
72. ARAKI, J. et al. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. **Colloids and Surfaces A**, v. 142, n. 1, p. 75–

82, nov. 1998.

73. 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, 5 abr. 2006.

74. DONG, X. M.; REVOL, J.-F.; GRAY, D. G. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. **Cellulose**, v. 5, p. 19–32, 1998.

75. LABCONCO. **A Guide to Freeze Drying for the Laboratory**. Disponível em: <http://chiron.no/pdf/Labconco_guide_to_freeze_drying.pdf>. Acesso em: 17 jul. 2014.

76. FAVIER, V.; CHANZY, H.; CAVAILLE, J. Y. Polymer Nanocomposites Reinforced by Cellulose Whiskers. **Macromolecules**, v. 28, p. 6365–6367, 1995.

77. HELBERT, W. et al. Straw Cellulose Whiskers . Part I: Processing and mechanical behavior. **Polymer Composites**, v. 17, n. 4, p. 604–611, 1996.

78. BRAS, J. et al. Correlation between stiffness of sheets prepared from cellulose whiskers and nanoparticles dimensions. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 1, p. 211–215, 2011.

79. DUFRESNE, A. Thermal properties. In: **Nanocellulose: From Nature to High Performance Tailored Materials**. Berlin: De Gruyter, 2012. p. 277–320.

80. NISHINO, T.; MATSUDA, I.; HIRAO, K. All-Cellulose Composite. **Macromolecules**, v. 37, n. 20, p. 7683–7687, out. 2004.

81. PETERSSON, L.; KVIEN, I.; OKSMAN, K. Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials. **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 11–12, p. 2535–2544, set. 2007.

82. TEIXEIRA, E. D. M. et al. Nanofibras de algodão obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida. **Polímeros**, v. 20, n. 4, p. 264–268, 2010.

83. ESPINOSA, S. C. et al. Isolation of thermally stable cellulose nanocrystals by phosphoric acid hydrolysis. **Biomacromolecules**, v. 14, n. 4, p. 1223–30, 8 abr. 2013.

84. ROMAN, M.; WINTER, W. T. Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. **Biomacromolecules**, v. 5, n. 5, p. 1671–7, 2004.

85. LI, R. et al. Cellulose whiskers extracted from mulberry: A novel biomass production. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 1, p. 94–99, 2009.

86. WANG, N.; DING, E.; CHENG, R. Thermal degradation behaviors of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups. **Polymer**, v. 48, n. 12, p. 3486–3493, jun. 2007.

87. YANO, H. et al. Optically Transparent Composites Reinforced with Networks of Bacterial Nanofibers. **Advanced Materials**, v. 17, n. 2, p. 153–155, 31 jan. 2005.

88. BICALHO, L. A. **Caracterização Termo-Óptica Quantitativa de Fibras de Poliéster e seus Compósitos com Polietileno**. [s.l.] 2015. 94 p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.

89. SIQUEIRA, G. et al. High reinforcing capability cellulose nanocrystals extracted from *Syngonanthus nitens* (Capim Dourado). **Cellulose**, v. 17, n. 2, p. 289–298, 24 abr. 2010.

90. DONG, X. M.; KIMURA, T.; GRAY, D. G. Effects of Ionic Strength on the Isotropic - Chiral Nematic Phase Transition of Suspensions of Cellulose Crystallites. **Langmuir**, v. 12, n. 8, p. 2076–2082, 1996.

91. REVOL, J. F. et al. Helicoidal self ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension. **International journal of biological macromolecules**, v. 14, n. 3, p.

170–172, 1992.

92. DIDDENS, I. et al. Anisotropic Elastic Properties of Cellulose Measured Using Inelastic X-ray Scattering. **Macromolecules**, v. 41, n. 24, p. 9755–9759, 23 dez. 2008.

93. MESQUITA, J. P. **Nanocristais de Celulose para Preparação de Bionanocompósitos com Quitosana e Carbonos Nanoestruturados para Aplicações Tecnológicas e Ambientais**. [s.l.] 2012. 165 p. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

94. TRINDADE, W. G. et al. Thermoset phenolic matrices reinforced with unmodified and surface-grafted furfuryl alcohol sugar cane bagasse and curaua fibers: properties of fibers and composites. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 5, p. 2485–96, 2005.

95. CÉSAR, N. R. et al. Cellulose nanocrystals from natural fiber of the macrophyte *Typha domingensis*: extraction and characterization. **Cellulose**, v. 22, n. 1, p. 449–460, 8 jan. 2015.

96. RULAND, W. X-ray determination of crystallinity and diffuse disorder scattering. **Acta Crystallographica**, v. 14, n. 11, p. 1180–1185, 10 nov. 1961.

97. PARK, S. et al. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. **Biotechnology for Biofuels**, v. 3, n. 1, p. 10, jan. 2010.

98. Technical Association of the Pulp and Paper Industry. **TAPPI T211 - Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C**, 2002.

99. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **ABNT NBR 14032 - Pastas celulósicas — Determinação de alfa, beta e gama celuloses**, 2015.

100. CORREIA, V. DA C. **Produção de celulose nanofibrilada a partir de polpa organossolve de bambu para nanoreforço de compósitos cimentícios**. [s.l.] 2015. 166 p. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2015.

101. ARIFUZZAMAN KHAN, G. M. et al. Surface modification of okra bast fiber and its physico-chemical characteristics. **Fibers and Polymers**, v. 10, n. 1, p. 65–70, 8 mar. 2009.

102. CENKKUT GÜLTEKIN, B. Bleaching of SeaCell® active fabrics with hydrogen peroxide. **Fibers and Polymers**, v. 17, n. 8, p. 1175–1180, 27 ago. 2016.

103. MARTINS, M. A. et al. Extraction and characterization of cellulose whiskers from commercial cotton fibers. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 24, p. 7858–7864, 14 jul. 2011.

104. THOMAS, M. G. et al. Nanocelluloses from jute fibers and their nanocomposites with natural rubber: Preparation and characterization. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 81, p. 768–777, nov. 2015.

105. MARQUES, M. D. F. V. et al. Improvement of mechanical properties of natural fiber-polypropylene composites using successive alkaline treatments. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 41710, p. 1–12, 3 dez. 2014.

106. 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. 2376–91, 31 out. 2005.

107. GUNTI, R.; PRASAD, A. V. R.; GUPTA, A. V. S. S. K. S. Mechanical and degradation properties of successive alkali treated completely biodegradable sisal fiber reinforced poly lactic acid composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 34, n. 12, p. 951–961, 6 maio 2015.

108. TANG, W. K.; NEILL, W. K. Effect of flame retardants on pyrolysis and combustion of α -cellulose. **Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia**, v. 6, n. 1, p. 65–81, 7 mar. 1964.

109. DUFRESNE, A. Mechanical properties of nanocellulose-based nanocomposites. In: **Nanocellulose: From Nature to High Performance Tailored Materials**. Berlin: De Gruyter, 2012. p. 321–372.
110. PHIRIYAWIRUT, M. et al. Preparation and Properties of Natural Rubber - Cellulose Microfibril Nanocomposite Films. **Advanced Materials Research**, v. 93–94, p. 328–331, jan. 2010.
111. MARIANO, M.; EL, N.; DUFRESNE, A. Cellulose nanocrystal reinforced oxidized natural rubber nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 137, p. 174–183, 2016.
112. KATZENBERG, F.; TILLER, J. C. Shape memory natural rubber. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 54, n. 14, p. 1381–1388, 15 jul. 2016.
113. ADEKOMAYA, O. et al. A review on the sustainability of natural fiber in matrix reinforcement – A practical perspective. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 35, n. 1, p. 3–7, 14 jan. 2016.
114. ZHOU, Y.; FAN, M.; CHEN, L. Interface and bonding mechanisms of plant fibre composites: An overview. **Composites Part B: Engineering**, v. 101, p. 31–45, set. 2016.
115. JAIN, M.; PRADHAN, M. K. Morphology and mechanical properties of sisal fiber and nano cellulose green rubber composite: a comparative study. **International Journal of Plastics Technology**, v. 20, n. 2, p. 378–400, 2016.
116. HAN, H. C.; GONG, X. L. One-step green treatment of hemp fiber used in polypropylene composites. **Polymer Composites**, v. 37, n. 2, p. 385–390, 23 fev. 2016.
117. SOMASHEKAR, S.; SHANTHAKUMAR, G. C. Effect of Alkali Treatment on Mechanical Properties of Sisal-Reinforced Epoxy Polymer Matrix Composite. **International Journal of Mechanical Engineering and Robotics Research**, v. 3, n. 4, p. 441–450, 2014.
118. GUNTI, R.; RATNA PRASAD, A. V.; GUPTA, A. V. S. S. K. S. Mechanical and degradation properties of natural fiber-reinforced PLA composites: Jute, sisal, and elephant grass. **Polymer Composites**, v. 39, n. 4, p. 1125–1136, abr. 2018.
119. CAO, L. et al. High-performance natural rubber nanocomposites with marine biomass (tunicate cellulose). **Cellulose**, v. 24, n. 7, p. 2849–2860, 2017.
120. 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: Applied Science and Manufacturing**, v. 43, n. 4, p. 735–741, 2012.
121. MCLAUCHLIN, A. R.; THOMAS, N. L. Preparation and thermal characterisation of poly(lactic acid) nanocomposites prepared from organoclays based on an amphoteric surfactant. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 5, p. 868–872, maio 2009.
122. ABRAHAM, E. et al. Green nanocomposites of natural rubber/nanocellulose: Membrane transport, rheological and thermal degradation characterisations. **Industrial Crops and Products**, v. 51, p. 415–424, nov. 2013.
123. XU, S. H. et al. Effects of partial replacement of silica with surface modified nanocrystalline cellulose on properties of natural rubber nanocomposites. **Express Polymer Letters**, v. 6, n. 1, p. 14–25, 2012.
124. HO, C. C. The Production of Natural Rubber from *Hevea brasiliensis* Latex: Colloidal Properties, Preservation, Purification and Processing. In: THOMAS, S. et al. (Eds.). **Natural Rubber Materials: Volume 1: Blends and IPNs**. [s.l.] Royal

Society of Chemistry, 2013.

125. CIESIELSKI, A. **An Introduction to Rubber Technology**. Shawbury, United Kingdom: Rapra Technology, 1999.

126. ANTONIA, A. C. D.; MORENO, R. M. B.; H.C.MATTOSO, L. Avaliação da qualidade da borracha natural beneficiada brasileira. **Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros**, p. 1–7, 2007.

127. ALTMAN, R. F. A. **Boletim Técnico do Instituto Agrônomo do Norte**. Belém, Pará.: Embrapa., 1956.

128. FARIA, G. **A transformação começa assim**. Disponível em: <<http://www.revistaforum.com.br/2011/10/19/a-transformacao-comeca-assim/>>. Acesso em: 9 abr. 2017.

129. CORAN, A. Y. Vulcanization. In: MARK, J. E.; ERMAN, B.; EIRICH, F. R. (Eds.). **Science and Technology of Rubber**. 3º Edition ed. [s.l.] Elsevier, 2005. p. 321–364.

130. SOUSA, F. D. B. DE; SCURACCHIO, C. H. Vulcanization behavior of NBR with organically modified clay. **Journal of Elastomers & Plastics**, v. 43, n. 3, p. 263–272, 2011.

131. ISMAIL, M. N.; KHALAF, A. I. Styrene – Butadiene Rubber / Graphite Powder Composites: Rheometrical, Physicomechanical, and Morphological Properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 120, p. 298–304, 2011.

132. GUERRA, B. B.; FURTADO, C. R. G.; COUTINHO, F. M. B. Avaliação Reológica de Elastômeros e suas Composições. **Polímeros**, v. 14, p. 289–294, 2004.

133. ANTONIA, A. C. D. **Estudo do desempenho mecânico e térmico de compostos de borracha natural (NR) de diferentes clones**. [s.l.] 2003. 89 p. Dissertação (Mestrado). Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

134. BRETAS, R. E. S.; D'AVILA, M. **Reologia de Polímeros Fundidos**. São Carlos, 2000: [s.n.].

135. GARCIA, P. L. **OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE PS/ARGILA ESMECTÍTICA**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2010.

136. BARNES, H. A.; HUTTON, J. F.; WALTERS, K. **An Introduction to Rheology**. [s.l.] Elsevier B. V., 1989.

137. SNIJKERS, F. et al. Perspectives on the viscoelasticity and flow behavior of entangled linear and branched polymers. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 27, n. 47, p. 473002, 2015.

138. WANG, Z. et al. Investigation of Palm Oil as Green Plasticizer on the Processing and Mechanical Properties of Ethylene Propylene Diene Monomer Rubber. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, p. 2784–2789, 2016.

139. CHEN, W. J.; GU, J.; XU, S. H. Exploring nanocrystalline cellulose as a green alternative of carbon black in natural rubber/butadiene rubber/styrene-butadiene rubber blends. **Express Polymer Letters**, v. 8, n. 9, p. 659–668, 2014.

140. BOKOBZA, L. The reinforcement of elastomeric networks by fillers. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 289, n. 7, p. 607–621, 2004.

141. PAYNE AR; WHITTAKER RE. **Low strain dynamic properties of filled rubbers** *Rubber Chemistry and Technology*, 1971.

142. HE, C. et al. Graphene networks and their influence on free-volume properties of graphene-epoxidized natural rubber composites with a segregated structure: Rheological and positron annihilation studies. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 18, p. 12175–12184, 2015.

143. PATEL, J. P.; PARSANIA, P. H. Fabrication and comparative mechanical, electrical and water absorption characteristic properties of multifunctional epoxy resin of bisphenol-C and commercial epoxy-treated and -untreated jute fiber-reinforced composites. **Polymer Bulletin**, v. 74, n. 2, p. 485–504, fev. 2016.
144. CAI, M. et al. Effect of alkali treatment on interfacial bonding in abaca fiber-reinforced composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 90, p. 589–597, nov. 2016.
145. GOETTLER, L. A.; SHEN, K. S. Short Fiber Reinforced Elastomers. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 56, n. 3, p. 619–638, jul. 1983.
146. PITTAYAVINAI, P.; THANAWAN, S.; AMORNSAKCHAI, T. Manipulation of mechanical properties of short pineapple leaf fiber reinforced natural rubber composites through variations in cross-link density and carbon black loading. **Polymer Testing**, v. 54, p. 84–89, set. 2016.
147. LOPATTANANON, N. et al. Performance of pineapple leaf fiber–natural rubber composites: The effect of fiber surface treatments. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, n. 2, p. 1974–1984, 15 out. 2006.
148. FORMELA, K. et al. Processing and structure–property relationships of natural rubber/wheat bran biocomposites. **Cellulose**, v. 23, n. 5, p. 3157–3175, 2 ago. 2016.
149. MATHEW, L.; JOSEPH, R. Mechanical properties of short-isora-fiber-reinforced natural rubber composites: Effects of fiber length, orientation, and loading; alkali treatment; and bonding agent. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 103, n. 3, p. 1640–1650, 5 fev. 2007.
150. DE, D.; DE, D.; ADHIKARI, B. The effect of grass fiber filler on curing characteristics and mechanical properties of natural rubber. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 15, n. 12, p. 708–715, dez. 2004.
151. HASEENA, A. P.; UNNIKRIISHNAN, G.; KALAPRASAD, G. Dielectric properties of short sisal / coir hybrid fibre. **Composite Interfaces**, v. 14, n. 7, p. 763–786, 2007.
152. TANG, L.; WEDER, C. Cellulose whisker/epoxy resin nanocomposites. **ACS applied materials & interfaces**, v. 2, n. 4, p. 1073–80, abr. 2010.
153. SOJOURDIASLI, H.; HEUZEY, M.-C.; CARREAU, P. J. Mechanical and morphological properties of cellulose nanocrystal-polypropylene composites. **Polymer Composites**, v. 16, n. 2, p. 101–113, abr. 2017.
154. WANG, L.; GARDNER, D. J.; BOUSFIELD, D. W. Cellulose nanofibril-reinforced polypropylene composites for material extrusion: Rheological properties. **Polymer Engineering & Science**, v. 47, p. 21–25, maio 2017.
155. BALBERG, I.; BINENBAUM, N. Computer study of the percolation threshold in a two-dimensional anisotropic system of conducting sticks. **Physical Review B**, v. 28, n. 7, p. 3799–3812, 1 out. 1983.
156. DUFRESNE, A.; CAVAILLÉ, J. Y.; HELBERT, W. Thermoplastic nanocomposites filled with wheat straw cellulose whiskers. Part I: Processing and mechanical behavior. **Polymer Composites**, v. 17, n. 4, p. 604–611, ago. 1996.
157. TROVATTI, E. et al. Simple green approach to reinforce natural rubber with bacterial cellulose nanofibers. **Biomacromolecules**, v. 14, n. 8, p. 2667–2674, 2013.
158. BLANCHARD, R. et al. Synergistic Cross-linking and Reinforcing Enhancement of Rubber Latex with Cellulose Nanocrystals for Glove Applications. **ACS Applied Polymer Materials**, p. acsapm.9b01117, 29 jan. 2020.
159. SIQUEIRA, G. et al. Mechanical properties of natural rubber nanocomposites reinforced with cellulosic nanoparticles obtained from combined mechanical shearing, and enzymatic and acid hydrolysis of sisal fibers. **Cellulose**, v. 18, n. 1, p. 57–65, 2011.

160. FLORY, P. J.; REHNER, J. Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks I. Rubberlike Elasticity. **The Journal of Chemical Physics**, v. 11, n. 11, p. 512–520, nov. 1943.
161. MATHEW, A. . et al. Effect of initiating system, blend ratio and crosslink density on the mechanical properties and failure topography of nano-structured full-interpenetrating polymer networks from natural rubber and polystyrene. **European Polymer Journal**, v. 37, n. 9, p. 1921–1934, set. 2001.
162. HILDEBRAND, H.; PORTER, J. D. The Solubility of Nonelectrolytes. 3rd ed. Joel H. Hildebrand and Robert L. Scott. **Science**, v. 113, n. 2938, p. 450–451, 20 abr. 1950.
163. MARK, J. E. (ED.). **Physical Properties of Polymers Handbook**. Second Edition. New York, NY: Springer New York, 2007.
164. JACOB, M.; THOMAS, S.; VARUGHESE, K. T. Mechanical properties of sisal/oil palm hybrid fiber reinforced natural rubber composites. **Composites Science and Technology**, v. 64, n. 7–8, p. 955–965, 2004.
165. CERCENÁ, R. **PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO, PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DE SISTEMAS EPDM/CAULIM E EPDM/NANOCAULIM**. [s.l.] 2013. 208 p. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013., 2013.
166. KRAUS, G. Swelling of Filler-Reinforced Vulcanizates. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 7, p. 861–871, 1963.
167. CUNNEEN, J. I.; RUSSELL, R. M. Occurrence and Prevention of Changes in the Chemical Structure of Natural Rubber Tire Tread Vulcanizates during Service. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 43, n. 5, p. 1215–1224, set. 1970.
168. HASMA, H. Lipids Associated with Rubber Particles and Their Possible Role in Mechanical Stability of Latex Concentrates. **Journal of Natural Rubber Research**, v. 6, n. 2, p. 105–114, 1991.
169. GALIANI, P. D. **AVALIAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA BORRACHA NATURAL DE DIFERENTES CLONES DE SERINGUEIRA CULTIVADOS NOS ESTADOS DE MATO GROSSO E BAHIA**. [s.l.] 2010. 178 p. Tese (Doutorado). Universidade Federal de São Carlos - SP, [s.d.].
170. BONFILS, F. et al. Modelling of Mooney viscosity relaxation in natural rubber. **Polymer Testing**, v. 24, p. 620–627, 2005.
171. KALKORNSURAPRANEE, E.; PHETWAROTAI, W.; JOHNS, J. Grafting of maleic anhydride and amine derivative onto natural rubber for high performance Elastomeric applications. **American-Eurasian Journal of Sustainable Agriculture**, v. 8, n. 4, p. 92–98, 2014.
172. MARKOVIĆ, G. et al. The Effect of Accelerators on Curing Characteristics and Properties of Natural Rubber / Chlorosulphonated Polyethylene Rubber Blend. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 24, p. 1224–1228, 2009.
173. ARROYO, M.; LÓPEZ-MANCHADO, M. A.; HERRERO, B. Organomontmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds. **Polymer**, v. 44, n. 8, p. 2447–2453, 2003.
174. KATO, H. et al. Crosslinking via sulfur vulcanization of natural rubber and cellulose nanofibers incorporating unsaturated fatty acids. **RSC Advances**, v. 5, n. 38, p. 29814–29819, 2015.
175. FAVIER, V. et al. Mechanical percolation in cellulose whisker nanocomposites. **Polymer Engineering & Science**, v. 37, n. 10, p. 1732–1739, out. 1997.
176. 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.
177. ARRIGO, R. et al. Structure evolution of epoxidized natural rubber (enr) in the melt state by time-resolved mechanical spectroscopy. **Materials**, v. 13, n. 4, 2020.
178. ARRIGO, R. et al. Effect of SiO₂ particles on the relaxation dynamics of epoxidized natural rubber (ENR) in the melt state by time-resolved mechanical spectroscopy. **Polymers**, v. 13, n. 2, p. 1–15, 2021.
179. ROJRUTHAI, P.; KANTARAM, T.; SAKDAPIPANICH, J. Impact of non-rubber components on the branching structure and the accelerated storage hardening in Hevea rubber. **Journal of Rubber Research**, v. 23, n. 4, p. 353–364, 2020.
180. BOOTHROYD, S. C. et al. Controlled Structure Evolution of Graphene Networks in Polymer Composites. **Chemistry of Materials**, v. 30, n. 5, p. 1524–1531, 2018.
181. LI, Y. et al. Rheology and biodegradation of polylactide/silica nanocomposites. **Polymer Composites**, v. 33, n. 10, p. 1719–1727, out. 2012.

APÊNDICE A

Nas Figuras 64 e 65, são mostradas as curvas tensão *versus* deformação de amostras representativas, obtidas pelos ensaios de tração da BN pura e para os compósitos com fibras de juta brutas, branqueadas ou NCCs.

Figura 64 – Curvas de tensão x deformação dos compósitos de BN com: (a) fibras de juta brutas e (b) fibras de juta branqueadas.

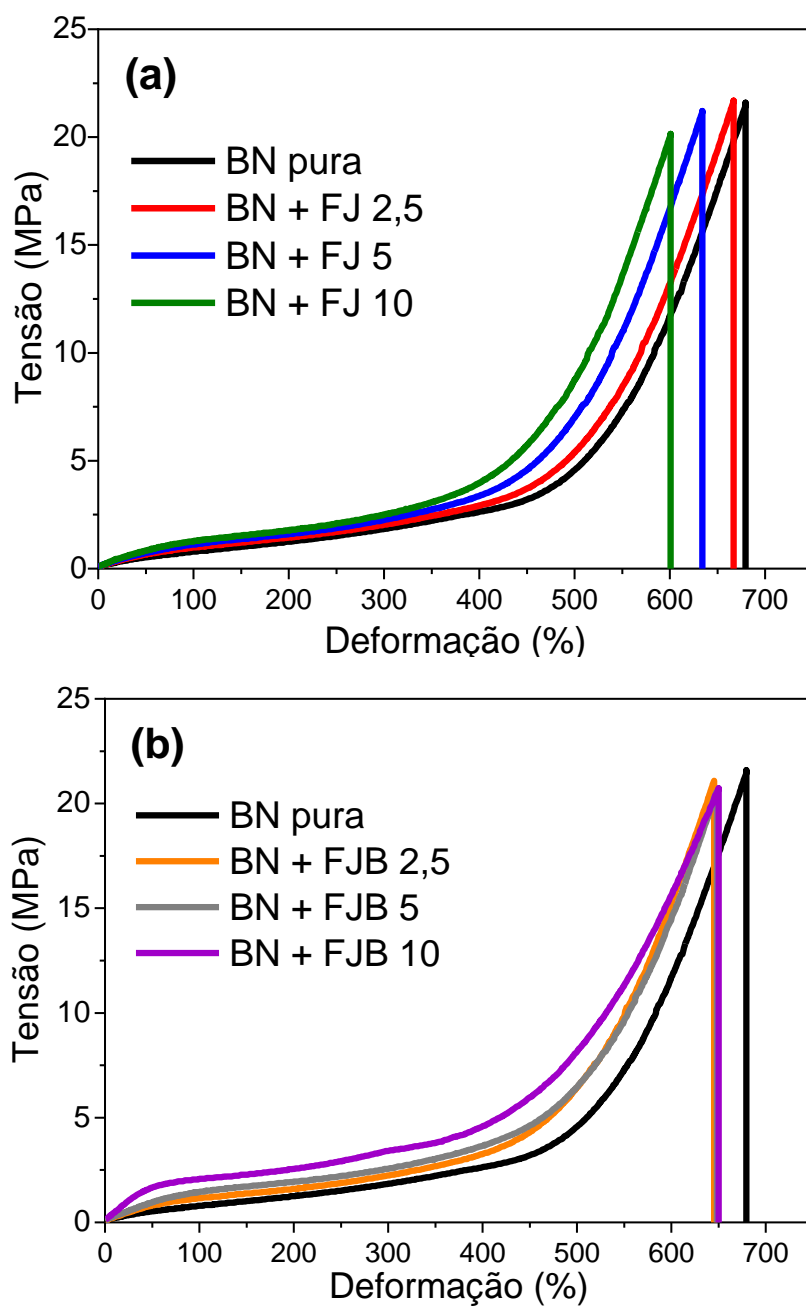


Figura 65 – Curvas de tensão x deformação dos compósitos de BN com: (a) NCCs-S50%; (b) NCCs-S55%; (c) NCCs-HPO.

