UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E ENGENHARIAS DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS FLORESTAIS E DA MADEIRA

GABRIEL MADEIRA DA SILVA GUANAES

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIÉSTER INSATURADO REFORÇADOS COM NANOCRISTAIS DE CELULOSE

JERÔNIMO MONTEIRO ESPÍRITO SANTO 2019

GABRIEL MADEIRA DA SILVA GUANAES

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIÉSTER INSATURADO REFORÇADOS COM NANOCRISTAIS DE CELULOSE

Monografia apresentada ao departamento de ciências florestais e da madeira da universidade federal do espírito santo, como o requisito parcial para obtenção do título de engenheiro florestal

JERÔNIMO MONTEIRO ESPÍRITO SANTO 2019

GABRIEL MADEIRA DA SILVA GUANAES

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIÉSTER INSATURADO REFORÇADOS COM NANOCRISTAIS DE CELULOSE

Monografía apresentada ao Departamento de Ciências Florestais e da Madeira da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Florestal.

Depto Engenharia Rural/CCAE/UFES

A MINHA FAMÍLIA,

ADRIANA MADEIRA ALVARES DA SILVA, GONTRAN GUANAES NETTO, SOFIA E JOSÉ VICENTE, ESSENCIAIS NESSE PROCESSO.

DEDICO ESTE TRABALHO.

AGRADECIMENTOS

Ao amigo e professor Michel Picanço, pela orientação e apoio no desenvolvimento deste trabalho, a oportunidade, todo conhecimento, experiência compartilhados e a sua paciência para que minha aprendizagem fosse sempre a melhor e mais completa o possível durante todo tempo que passamos no último ano.

Aos professores Ananias, Éder, Marcos Vinicius, Graziela e Nilton;

A Universidade Federal do Espírito Santo por ter fornecido todo o suporte necessário ao desenvolvimento de minhas habilidades e a minha qualificação profissional através de todo seu corpo docente, técnicos, outros servidores, direção e administração.

A todos os meus professores pelo conhecimento e sabedoria passados que me proporcionaram alcançar esse objetivo.

As turmas de Engenharia Florestal de 2014/1 e 2015/1 por toda amizade, companheirismo e momentos compartilhados durante todos esses anos.

Aos meus irmãos de república Anderson, Saulo, Guilherme, Jessé, Vinícius e Erasmus, que compartilharam e estiveram presentes em todos os momentos e me ofereceram suporte nas horas de dificuldade.

Aos meus amigos e amigas Louise Menezes, Amanda Milheiros, Janaína Magalhães, João Mario, Lucas Dambróz, Eliel Cordeiro, Cássio e que estão presentes e fazem parte de alguns dos melhores momentos vividos durante esse período.

A Floema Junior, ao movimento empresa júnior, e a todas as pessoas que fizeram parte desta caminhada de maneira direta ou indireta, presencialmente ou a distância, a minha sincera e completa gratidão.

RESUMO

GUANAES, G.M.S. **DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIÉSTER INSATURADO REFORÇADOS COM NANOCRISTAIS DE CELULOSE** 2019

A utilização de fibras lignocelulósicas, de celulose, nanocelulose e nanocristais de celulose como reforço em materiais compósitos vem sendo cada vez mais explorado pelos mais diversos setores industriais na busca por novas tecnologias, principalmente por se tratar de materiais biodegradáveis com excelentes propriedades mecânicas, físicas e químicas, apresentando a possibilidade de produção de compósitos de alto desempenho e performance. Quando comparadas com as fibras sintéticas, as fibras naturais e as nanofibras de celulose apresentam um excelente benefício ambiental uma vez que são consideradas neutras na emissão de CO₂. Ao compararmos os diversos tipos de fibras naturais existentes, as fibras de celulose se destacam, pois o seu processo de extração já está presente na cadeia produtiva, sua padronização confere ao material uma excelente homogeneidade de suas características e propriedade, o que garante uma maior eficiência na produção de compósitos bem definidos e com boa performance e desempenho. Atualmente existe uma grande variedade de estudos acerca de reforços estruturais utilizando fibras, cristais e nanopartículas, porém são poucos os estudos com resinas termorrígidass que tomam como foco o uso da celulose como agente de reforço estrutural. A finalidade deste trabalho foi explorar o potencial de utilização de nanocristais de celulose (CNC) do tipo comercial em diferentes concentrações como reforço de um compósito polimérico termorrígido e assim caracterizar as suas propriedades mecânicas e térmicas, os estudos mecânicos foram realizado em corpos de prova seguindo as dimensões presentes na norma ASTM D 7264 e ensaiado em uma EMIC - DL 10000, os ensaios de TGA foram realizados em um equipamento TA Instrument

V١

(modelo 2910) afim de se obter o gráfico da curva de termodegradação do

material e análise microscopia via microscopia ótica. Como resultado deste

trabalho foi constatado que a adição de teores entre 1 e 2% de CNC's foram

capazes de promover um reforço estrutural na flexão estática de 28,5% e

22,4% respectivamente. Além dos resultados de flexão o reforço estrutural

apresentou melhoras na resistência a degradação térmica do material

apresentando os melhores desempenhos na mesma faixa de 1% e 2%.

Palavras-chave: Polímero termorrígido, TGA, TG, Nanoestruturas

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura do polímero de celulose (DE MESQUITA, 2012)17
Figura 2 - Projeções das celas unitárias da celulose I e II (KROON-
BATENBURG & KROON, 1997)
Figura 3- Esquema representativo da componente celulósico da fibra.
(TAIPINA, 2012 p.3)20
Figura 4 - Estrutura da constituição de uma microfibrila (DE MESQUITA,
2012, p.8)21
Figura 5 - Mecanismo ilustrado de formação de nanocristais de celulose
(PÄÄKKÖ et al., 2007)24
Figura 6 - Esquema de classificação para os diferentes tipos de materiais
compósitos (CALLISTER, 2011)25
Figura 7 - Esquema de síntese de um éster
Figura 8 - Processo de cura de uma resina poliéster (SILAEX, 2013) 30
Figura 9 - Exemplares dos corpos de provas confeccionados
Figura 10 - Máquina de ensaio EMIC - DL 10000 com detalhe da peça para
ensaio de flexão
Figura 11 - Microscópio Zeiss Axio Scope.A1
Figura 12 - Relação da resistência com a fração de massa de CNC 35
Figura 13 - Resistência com a fração de massa de CNC restringido36
Figura 14 - Termograma do poliéster insaturado
Figura 15 - Térmodegradação para os compósitos com 1% de CNC (A); 2%
de CNC (B); 3% de CNC (C)
Figura 16 - Termograma comparativo entre as concentrações de CNC
utilizadas
Figura 17 – Ampliação do termograma comparativo na feixa de temperatura
campreendido entre 0 e 300 °C41
Figura 18 - Microscopia ótica com aumento de 20 vezes. (A) Matriz
poliéster pura: (B) Reforco de 1%

Figura 19 - Microscopia ótica com aumento de 20 vezes. (C) Reforç-	o de
2%; (D) Reforço de 3%	42

T	TCT	$\Gamma \Lambda$	DE	$T\Lambda$	RI	T	A C
1.	/ I \ 7	I /	1717	1 /	-	י ויי	\boldsymbol{H}

Tabela 1	- Evemplos	de recinac	noliéster i	YAA IIZ	2013	30
i abeta 1	Exemplos	de resilias	ponester ((SILAEA,	ZU13)

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	4
RESUMO	5
LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABELAS	9
1 - INTRODUÇÃO	11
2 - JUSTIFICATIVA	14
3 - OBJETIVOS	
3.1 - OBJETIVOS GERAIS	15
3.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
4 - REVISÃO BIBLIOGRAFICA	16
4.1 - CELULOSE	16
4.2 - FIBRAS, NANOCELULOSE E NANOCRISTAIS DE CELULOSE	22
4.3 - MATERIAIS COMPOSITOS	25
4.3.1 - COMPOSITOS POLIMERICOS REFORÇADOS COM NANOCRISTAIS DE	
CELULOSE	
4.5 - RESINA POLIÉSTER	
5 - MATERIAIS E METODOS	31
5.1 - FABRICAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	31
5.1.1 - MATERIAIS	31
5.1.2- MÉTODO	31
5.2 – CARACTERIZAÇÕES:	33
5.2.1 - TESTE DE FLEXÃO ESTÁTICA	33
5.2.2 - ANÁLISE TÉRMICA	34
5.2.3 - AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL	34
6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
6.1 – RESISTÊNCIA A FELXÃO	35
6.2 - ANÁLISE TGA	38
6.3 – ANÁLISE MICROESTRUTURAL	41
7 - CONCLUSÕES	44
8- REFERENCIAIS RIBLIOGRÁFICAS	45

1 - INTRODUÇÃO

Atualmente em um cenário a nível mundial, existe uma demanda crescente para o desenvolvimento de novas tecnologias para avanço da sociedade. Juntamente com essa demanda existe um critério de que essas novas tecnologias devam ser criadas seguindo alguns ideais ambientais e com isso as indústrias vem passando por um processo de inúmeras mudanças em busca de materiais, processos e produtos que possuam esse viés mais ambientalmente sustentável.

Devido ao aumento da crise ambiental herdada das últimas décadas, criou-se uma necessidade de pesquisas para o desenvolvimento de novos materiais biodegradáveis para serem utilizados nas mais diversas aplicações e principalmente nas áreas de engenharia. (MARADINI, 2019)

Os compósitos com fibras naturais vêm sendo apontados como uma boa e possível alternativa, sendo economicamente viáveis para a fixação de carbono na natureza, reduzindo a emissão de CO₂ na atmosfera durante a sua produção (WUZELLA, 2007).

As fibras lignocelulósicas estão disponíveis em muitos desses materiais, que são chamados também de fibras naturais ou fibras vegetais, sendo o Brasil um grande produtor dessas fibras, assumindo uma posição única entre países sul-americanos, com uma área de 7,84 milhões de hectares de reflorestamento, sendo o setor de árvores plantadas responsável por 91% de toda a madeira produzida para fins industriais, representando 6,2% do PIB Industrial no país e, também, é um dos que segmentos com maior potencial de contribuição para a construção de uma economia verde (IBÁ, 2017). O país também é privilegiado no quesito de produção por possuir condições climáticas adequadas e solo fértil para o cultivo de uma grande variedade de espécies de plantas que podem ser utilizadas como matéria prima (SATYANARAYANA, *et al.*, 2005).

Nesse sentido a celulose tem grande destaque, pois a mesma é o biomaterial mais abundante do planeta Terra, de fácil obtenção e baixo custo, além de ser uma matéria prima renovável, biodegradável e sustentável, e que possui características que quando aplicada no desenvolvimento de materiais é capaz de gerar produtos com excelentes desempenhos mecânicos e estruturais (KLEM *et al.*, 2005; MOON *et al.*, 2016).

As nanoceluloses em meio a estre cenário vêm conquistando espaço devido as suas características de resistência mecânica, atrativas à indústria. Quando aplicadas na produção de materiais nanoestruturados, as nanoceluloses alteram o comportamento físico-mecânico exibido pelos materiais. (DAMÁSIO, 2015)

O termo "nanocelulose" se refere a materiais celulósicos que possuem pelo menos uma de suas dimensões na faixa de escala nanométrica. Além disso, para a produção das nanoceluloses podem ser utilizados diferentes métodos, a partir de várias fontes lignocelulósicas (KHALIL *et al.*,2014).

O recente interesse por esse nanomaterial é devido entre outros aspectos à sua estabilidade térmica e características mecânicas (FUKUZUMI *et al.*,2009; NOGI *et al.*,2009). Estudos realizados por Kargarzadeh e colaboradores (2015) e Zaghloul e colaboradores (2018) comprovaram que a utilização de nanocristais de celulose como reforço em matrizes poliméricas termorrígidass têm gerado compósitos com excelentes propriedades mecânicas.

Em função do exposto, as fibras vegetais vem sendo objeto de estudos mostrando sua importância no cenário para produção de compósitos poliméricos, como alternativa de grande relevância tecnológica por serem uma fonte renovável, reciclável, biodegradável e de baixo custo. (OLIVEIRA, 2013)

De maneira geral as fibras de celulose e nanoceluloses são materiais que possuem uma grande gama de aplicação para o desenvolvimento de compósitos dentro da indústria e que podem ser a solução para um desenvolvimento de novas tecnologias de reforço estrutural.

2 - JUSTIFICATIVA

A constante busca por desenvolvimento da sociedade humana faz com que atualmente a ciência tenha que viabilizar soluções que conciliem os avanços tecnológicos com desenvolvimento de materiais ambientalmente amigáveis, porém que atendam as demandas industriais.

Nesse cenário os compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais, em especial as fibras celulósicas e seus nanocristais se mostram potencialmente promissores e interessantes ao mercado. O fato de que a obtenção de celulose já faz parte da cadeia industrial mundial, e apresentam uma boa relação entre desempenho e sustentabilidade é um grande fator a despertar esse interesse. Assim o trabalho é justificado devido à enorme gama de aplicações para esses compósitos reforçados por fibras a nível industrial que quando comparados as fibras sintéticas, seguem as premissas ambientais atuais por causarem um menor impactos ambientais, serem biodegradáveis e sustentáveis. Vale levar em consideração que a escolha dos nanocristais é justificada devido as suas características homogêneas obtidas por meio do processo de industrialização, o que faz com que a dispersão dos cristais dentro da matriz polimérica possa ocorrer de maneira aleatória, garantindo propriedade únicas ao compósito.

Com base nesta matéria prima, a indústria de celulose é a principal incentivadora para o desempenho bioeconômico de base florestal no Brasil, sendo este setor de grande importância para a economia do país (IBÁ, 2017).

3 - OBJETIVOS

3.1 - OBJETIVOS GERAIS

Desenvolver biocompósitos de matriz polimérica de poliéster reforçados com diferentes teores de nanocristais de celulose e avaliar suas propriedades.

3.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Caracterizar os compósitos poliméricos desenvolvidos com base em suas propriedades, sendo elas:

- Mecânicas: Ensaios de flexão estática para avaliação do reforço estrutural do compósito causado pela adição de nanocristais de celulose (CNC) comercial
- Térmicas: Geração e análise dos dados de TGA para avaliação comportamental do material.
- Morfológica: Avaliação microscópica da interação matriz –
 CNC

Buscar e identificar a melhor proporção carga/matriz dentro dos compósitos desenvolvidos.

4 - REVISÃO BIBLIOGRAFICA

4.1 - CELULOSE

As plantas são consideradas compósitos naturais e seus principais constituintes são: celulose, lignina e hemicelulose, sendo a lignina e a hemicelulose compósitos que se apresentam na forma de estruturas amorfas. O componente celulósico é o responsável pela estruturação, a hemicelulose funciona como uma matriz em que o componente celulósico se organiza e a lignina é a responsável pela formação solidificação da parede celular (TAIPINA,2012).

A celulose é um dos principais compostos presente na parede celular das plantas. É o polímero orgânico mais abundante do planeta, considerado por muitos autores, uma fonte de matéria-prima quase que inesgotável, representando cerca de 1,5 x 10¹² toneladas do total da produção de biomassa anual, além de ser um produto renovável, atendendo as demandas ambientais modernas. A matéria prima mais utilizada para a obtenção da celulose é a polpa *karft* proveniente do processamento industrial da madeira. A madeira por sua vez é muito utilizada devido à sua abundância e os produtos com base em celulose são numerosos, sendo aplicados nos mais diversos setores da indústria mundial (KLEMM *et al.*, 2005; HUBER *et al.*,2012; LENGOWKI *et al.*, 2013; MOOM *et al.*, 2016 SATYANARAYANA *et al.*, 2017).

Em termos moleculares a celulose é um homopolímero formado por unidades de βD - glucose ou βD glucopiranose, ligadas por ligações β -1,4-glicosídicas, que envolvem os carbonos 1 e 4. Devido à essa ligação β , cada unidade de repetição da molécula é deslocada 180 graus e corresponde a um dímero de glicose, denominado celobiose (SILVÉRIO, 2013). A Figura 1 representa a estrutura molecular da celulose.

Figura 1 - Estrutura do polímero de celulose (DE MESQUITA, 2012)

A agregação das moléculas de celulose gera uma estrutura chamada microfibrilas no qual regiões altamente ordenadas (cristalinas) se alternam com as regiões menos ordenadas (amorfas). As microfibrilas compõem as fibrilas que por sua vez compõem as fibras celulósicas e é por causa desta estrutura fibrosa, que a celulose apresenta características de alta resistência a tração e se torna insolúvel na maioria dos solventes (Portela, et al 2009). Portanto, as microfibrilas resultantes do arranjo das moléculas de celulose, são constituídas de regiões cristalinas, altamente ordenadas, e de regiões amorfas, desordenadas.

A celulose por sua vez é constituída por um por polímero de celulose que é formado por unidades de glicose contendo três grupos hidroxílicos livres ligados aos carbonos 2, 3 e 6, os quais responsáveis pelas interações intermoleculares, em função interações sucessivas estruturas são formadas, dando origem à parede celular da fibra. As regiões cristalinas são o resultado da ação combinada da biopolimerização e da cristalização da celulose comandada por processos enzimáticos. As regiões amorfas são causadas devido à má formação da estrutura, devido à alguma alteração no processo de cristalização (HABIBI et al., 2007).

Com relação as regiões ordenadas, o grupo hidroximetila (CH2OH) pode assumir diferentes estruturas de associação dentro das cadeias de celulose, resultando em um polimorfismo considerável, sendo conhecidos até o momento sete formas diferentes da molecula (Ia, Iß, II, IIII, IIIII, IVI

e IVII), que diferem entre si por causa do tamanho das unidades celulares. A celulose I (Figura 2) é a forma comum da celulose, ou seja, a mais abundante na natureza, porém não é a forma mais estável termodinamicamente. A celulose II por sua vez já apresenta um empacotamento antiparalelo o que permite a formação de ligações de hidrogênio em maior extensão, resultando assim em uma estrutura mais estável e de menor energia, o que explica parcialmente por que a celulose II não pode ser revertida à celulose I, menos estável (KROON-BATENBURG & KROON, 1997).

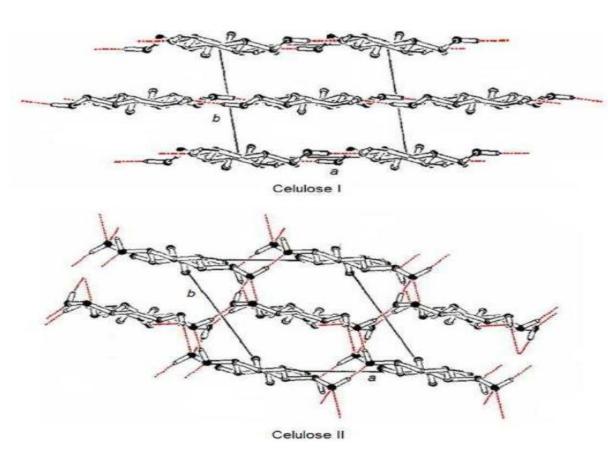


Figura 2 - Projeções das celas unitárias da celulose I e II (KROON-BATENBURG & KROON, 1997).

As ligações de hidrogênio formadas pelos grupos hidroxilas nas moléculas de celulose podem ser intramoleculares ou intermoleculares, e são as responsáveis para que a celulose seja um polímero estável e apreciado como reforço em compósitos. Moreira (2009) cita que as ligações

intramoleculares são as responsáveis pela rigidez da cadeia de celulose e as ligações intermoleculares compõem as microfibrilas, que também se organizam para formar as fibrilas. Quando ordenadas, formam as paredes celulares das fibras, ou seja, as fibras vegetais são compostas por uma sequência de ligações intermoleculares das moléculas de celulose.

As fibras lignocelulósicas são fibras vegetais, apresentam celulose, hemicelulose e um elevado teor de lignina em sua composição. A hemicelulose é uma estrutura amorfa aleatória, facilmente hidrolisada. A lignina é organizada contendo vários anéis aromáticos e apresenta uma estrutura molecular mais complexa (SAMIR *et al.*, 2004).

Na natureza, a celulose não é encontrada de maneira isolada e sim na forma de fibras. Nos materiais vegetais as cadeias de celulose são arranjadas na forma de microfibrilas, que são responsáveis pelas propriedades físicas, mecânicas e químicas da fibra. A espessura da microfibrila varia de acordo com o empacotamento das moléculas, desde 30 cadeias de celulose (fibrilas elementares) até mais de 1000 cadeias de celulose altamente orientadas. As microfibrilas são o menor agregado de cadeias de celulose, formados por arranjos de cristais de celulose separados por domínios amorfos (celulose paracristalina). O tamanho da microfibrila é dado de acordo com o grau de polimerização das cadeias de celulose. Tanto o grau de polimerização quanto o tamanho dos domínios cristalinos da microfibrila dependem da origem da celulose (Taipina. 2012). Na região cristalina, a fibra possui maior resistência mecânica devido à estrutura das fibras e da força das ligações de hidrogênio (De Almeida, 2009). O esquema do componente celulósico da fibra pode ser visto na figura 3.

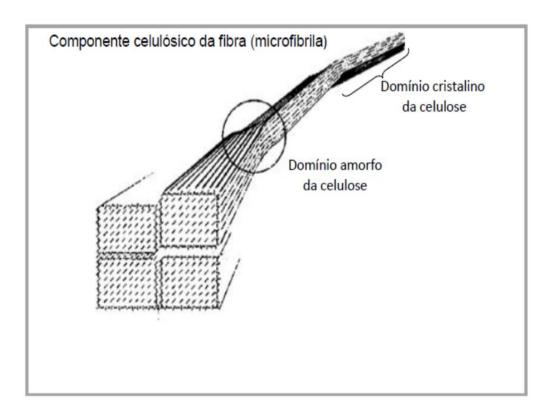


Figura 3 - Esquema representativo da componente celulósico da fibra. (TAIPINA, 2012 p.3)

As cadeias de celulose presentes em uma microfibrila são estabilizadas por forças de van der Waals e por ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, possibilitando a formação das macrofibrilas, que são estruturas maiores compostas por microfibrilas, como observado na Figura 4 (DE MESQUITA 2012).

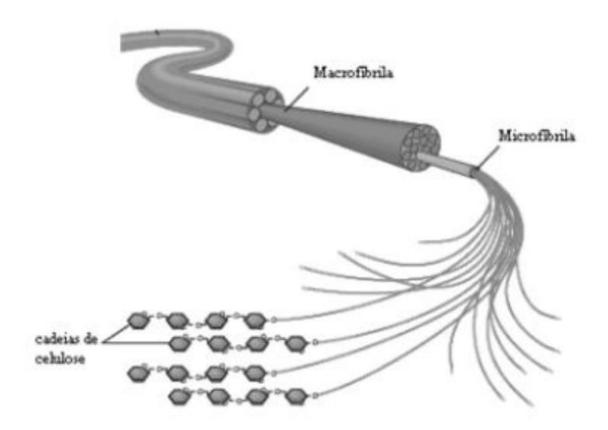


Figura 4 - Estrutura da constituição de uma microfibrila (DE MESQUITA, 2012, p.8)

Dois fatores são essenciais na definição da conformação da molécula. São eles: (i) A biossíntese das microfibrilas de celulose cristalina, que está relacionada com a fonte de origem do polímero. (ii) com o processo de extração utilizado, que inclui quaisquer pré-tratamentos ou processos de desintegração ou desconstrução (Moon, 2011). A influência da biossíntese sobre a estrutura das partículas de celulose pode ser demonstrada pela celulose obtida da madeira e outros materiais vegetais, na qual as estruturas microfibrilares são constituídas de partículas de microfibrilas (MFC), as fibrilas elementares constituem as partículas nanofibrilares (NFC) e aos nancristais (CNCs) que podem ser extraídos das pequenas regiões cristalinas (DE MESQUITA, 2012).

4.2 - FIBRAS, NANOCELULOSE E NANOCRISTAIS DE CELULOSE

Os núcleos de pesquisa, juntamente com o setor industrial tem se dedicado para desenvolver novos tipos de materiais que sejam biodegradáveis e provenientes de fontes naturais, para serem utilizados em diversas aplicações de engenharia.

A produção de fibras vegetais lignocelulósicas ocupa uma posição de destaque na máquina econômica agrícola mundial, ao mesmo tempo em que sua industrialização compõe um dos principais setores de grandes atividades industriais. Pode-se dizer então que, provavelmente, não existe nenhum material que seja mais utilizado do as fibras naturais (MEDINA, 1959 apud GOMES 2015).

A utilização das fibras lignocelulósicas como reforços para materiais poliméricos tem crescido em substituição às fibras sintéticas, especialmente em comparação com as fibras de vidro em compósitos, sendo aplicadas em diferentes setores industriais como embalagens, automóveis (Wambua et. al., 2003 e Schuh, 2006), e até mesmo no setor de construção (KHEDARI et. al., 2003). Esse fenômeno de atratividade vem ocorrendo devido as únicas características fácil dessas fibras, como disponibilidade, biodegradabilidade, não são toxicas, possuem baixa densidade, causam um menor desgaste dos equipamentos na indústria de processamento de polímeros, possuem boas propriedades mecânicas, sem mencionar o baixo custo (cerca de 17 a 40% menor quando comparado com das fibras de vidro) (BLEDZKI E GASSAN,1999). Dessa forma, as fibras naturais podem ser concorrentes ideais para as fibras sintéticas à base de petróleo que são mais caras utilizadas em materiais compósitos, como por exemplo na indústria automotiva, (BLEDZKI et. al., 1999; WAMBUA et. al., 2003; JOSHI et. al., 2004; SUDDELL et. al., 2002), incluindo setores de construção (KEDARI et. al., 2003; DEMIR et. al., 2006).

Apesar de todas as vantagens oferecidas pelas fibras naturais, o processo de utilização de fibras lignocelulósicas para melhorar as propriedades mecânicas de compósitos poliméricos enfrenta alguns desafios atrelados a algumas das características da fibra. As fibras lignocelulosicas apresentam uma natureza hidrofílica, isso faz com que ocorra um certo nível de comprometimento estrutural, ou seja, uma fraca interação entre a matriz polimérica (hidrofóbica) e as fibras. Essa baixa adesão fibra-matriz tem como consequência uma repulsa entre os materiais e ocasiona pouca ou nenhuma melhoria das propriedades mecânicas dos compósitos. Outro fator importante está relacionado ao fato de as fibras serem altamente heterogêneas. Fatores como tamanho e presença de irregularidades na superfície da fibra entre outros. Podem afetar diretamente a performance do compósito. Diante deste cenário, para melhorar a interação fibra-matriz podem ser realizados tratamentos físicos e químicos nas fibras, fazendo com que as propriedades de reforço pertinentes à fibra sejam adquiridas pelo compósito (WAMBUA et al., 2003).

Uma nanopartícula pode ser descrita quando pelo menos uma das suas frações lineares é inferior a 100 nm. (Kalia et al., 2011; Dufresne; Belgacem, 2013; Börjesson; Westman, 2015). O termo "nano" demarca uma escala de comprimento muito pequena, de aproximadamente 10-6 milímetros. Estes nanomoateriais possuem propriedades únicas que ficam entre as moléculas e sólidos cristalinos (GUO; TAN, 2009). Possuindo uma boa capacidade de ligação com uma boa capacidade de formar arranjos estruturais. Diferentemente dos materiais convencionais, nanomateriais possuem propriedades únicas, devido a sua nanoescala, que que faz com os mesmos possuam um alto desempenho mecânico, um elevado módulo de elasticidade, altas áreas de superfície específica e baixa densidade, tornando os nanomateriais desejáveis e aplicáveis em múltiplas aplicações (HUANG et al., 2003; SILVÉRIO, 2013).

O principal motivo para e escolha do uso da nanocelulose como reforço estrutural em compósitos é a sua alta rigidez. De acordo com Eichhorn et al. (2010), as nanoceluloses do tipo CNC têm módulo de elasticidade maior do que até mesmo o aço, alumínio e vidro. Esta característica é particularmente importante para o uso em diversas industriais. (DUFRESNE,2008).

A celulose nanocristalina (CNC) é similar a pequenos cilindros ou bastonetes de carácter cristalino, que são isolados a partir da hidrólise ácida das fibras. As CNC's também são conhecidas como whiskers ou nanocristais de celulose. O mecanismo de obtenção da CNC por meio de hidrólise ácida (figura 5) envolve a remoção das regiões amorfas das fibrilas elementares de celulose por hidrólise, restando assim as regiões cristalinas (PÄÄKKÖ et al., 2007).

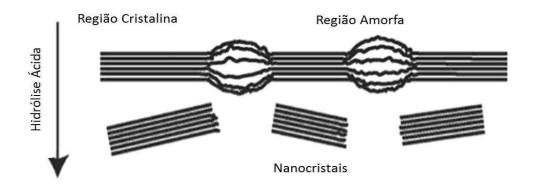


Figura 5 - Mecanismo ilustrado de formação de nanocristais de celulose (PÄÄKKÖ et al., 2007)

O processo de isolamento dos nanocristais de celulose a partir de matérias-primas celulósicas consiste em várias etapas:

A primeira se inicia pelo pré-tratamento, no qual a matéria-prima celulósica é classificada e purificada e então grande parte do conteúdo de hemiceluloses é removido, A segunda etapa consiste na hidrólise ácida (ácido sulfúrico ou clorídrico são os mais comuns), no qual os domínios amorfos são removidos e os cristalinos preservados, Na terceira etapa então é realizada a lavagem por centrifugação, diálise da suspensão até a neutralidade, dispersão dos CNCs e filtração da suspensão (DMÁSIO, 2015).

4.3 - MATERIAIS COMPOSITOS

Compósitos são materiais construídos a partir da dispersão de um reforço (fase dispersa) ou carga dentro de matriz. É, então, um material formado pela junção de dois ou mais componentes, com o intuito de se obter as principais propriedades de cada um deles. Segundo Callister (2000), os materiais compósitos podem ser classificados em três divisões principais:

- Compósitos reforçados com partículas.
- Os compósitos reforçados com fibras.
- Compósitos estruturais

A Figura 8 demonstra o esquema de classificação dos compósitos:

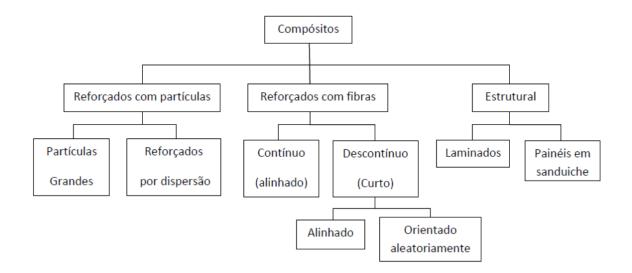


Figura 6 - Esquema de classificação para os diferentes tipos de materiais compósitos (CALLISTER, 2011)

As dimensões da fase dispersas podem variar da escala micrométrica à macrométrica e, com o advento dos nanomateriais, a fase dispersa pode apresentar dimensões nanométricas, obtendo-se assim os chamados nanocompósitos definidos como compósitos que apresentam em sua fase dispersa pelo menos uma nanopartícula em sua constituição (SILVÉRIO, 2013). Assim, as nanoceluloses atuam como um reforço à matriz polimérica escolhida.

A madeira é definida como um compósito natural, no qual a celulose atua como reforço e a lignina como matriz (LEÃO, 1997).

A indústria dos compósitos é considerada nova, tendo crescido rapidamente nos últimos 30 anos, graças ao desenvolvimento de compósitos fibrosos, e com o desenvolvimento de polímeros reforçados com fibras como as de vidro, e mais recentemente, com polímeros reforçados com fibras de carbono (ASHBY; JONES, 2007).

Sendo assim, muitos cientistas e engenheiros vem trabalhando para desenvolver materiais compósitos com o intuito de melhorar, principalmente, características mecânicas, como a rigidez, tenacidade e resistência às condições ambientais e altas temperaturas, criando dessa maneira uma nova classe de materiais avançados, para serem aplicados nos mais variados setores industriais (ASHBY; JONES, 2007; CALLISTER, 2011)

4.3.1 - COMPOSITOS POLIMERICOS REFORÇADOS COM NANOCRISTAIS DE CELULOSE

O desenvolvimento de novos materiais com alto desempenho, utilizados em inúmeras aplicações vem sendo um dos objetivos da indústria atual para o avanço da sociedade. Nesse cenário, os nanocristais de celulose têm se destacado em pesquisas recentes, devido ao fato de que a matéria prima para sua obtenção, a celulose, já se apresenta na cadeia produtiva industrial mundial, além de ser a fonte mais abundante do planeta e de baixo custo.

A estrutura altamente ordenada dos CNC's não apenas confere altas resistências mecânicas, mas também, uma série benefícios a aplicações elétricas, ópticas, magnéticas, dielétricas, condutivas e até mesmo supercondutoras. As propriedades de resistência à tração dos CNCs, tem se mostrado superiores às dos reforços convencionais atuais (SAMIR *et al.*, 2004).

Polímeros termorrígidos são materiais rígidos e reticulados que não amolecem e nem são moldáveis quando aquecidos. Essa característica é responsável por suas características de alta resistência física, e boas propriedades mecânicas quando comparados com outros polímeros como os termoplásticos. (KARGARZADEH et al, 2017)

A resina poliéster insaturada nesse sentido é considerada como um dos polímeros termorrígidos mais populares para ser utilizada como matriz na fabricação destes compósitos, pois possuem todas as características desejadas deste tipo de material a nível industrial: alta resistência mecânica, transparência, hidrofobia e capacidade de cura a temperatura ambiente. A literatura destaca que incorporação de CNCs em matrizes poliméricas faz com que ocorram melhorias nas propriedades mecânicas e físicas do material, porém isso muda um pouco quando se fala de matrizes de poliéster insaturado, que quando reforçada com CNCs apresenta pequenos defeitos no material, o que gera uma pequena desvantagem para aplicação industrial, em função à natureza hidrofílica dos CNCs o que faz com que a dispersão homogênea dos mesmos seja dificultada, acarretando em uma baixa interação entre a matriz e o agente de reforço. Como consequência, uma redução do desempenho mecânico do compósito ocorre, que resulta em um compósito as vezes não muito atrativo ao mercado.

Dessa forma, uma de melhorar a dispersão dos CNCs na matriz é a modificação química de sua superfície, utilizando agentes de acoplamento (GOUSSÉ et. al, 2002; ROMAN; WINTER, 2006 MARADINI, 2018). Um estudo recente desenvolvido por Zaghloul et al (2018) testou a utilização de diferentes concentrações de CNC (2%, 4% e 6%) adicionados à matriz de poliéster insaturado sem a utilização de qualquer tipo de tratamento químicos. O resultado do estudo revelou que a adição dos CNCs à matriz fez com que ocorresse um aumento significativo na resistência a tração do material, sendo verificado que a concentração de 4% apresentou os valores mais significativos. A incorporação de valores superiores (6% de CNC) fez com que ocorresse uma queda na resistência quando comparado a

incorporação de carga de 4%. Os autores discutem que isso ocorre devido a maior concentração de CNCs, que podem se aglomerar, gerando assim defeitos na estrutura do material e resultando em uma estrutura com menos resistência a tração do que a observada em concentrações menores de CNC adicionadas a matriz.

4.4 - RESINAS POLIMERICAS COMO MATRIZ DE MATERIAIS COMPÓSITOS.

Os materiais compósitos surgiram através da busca por novos materiais, que combinam as propriedades de dois ou mais compostos com o objetivo de alcançar propriedades difíceis de serem alcançadas por um único material já existente. (Callister, 2007). Neste cenário, as resinas poliméricas vem sendo cada vez mais utilizadas, principalmente, em materiais compósitos reforçados por fibras. Bons exemplos desse desenvolvimento são as resinas poliéster termorrígidas e epóxi que já são amplamente utilizadas. Estas resinas são uma das mais importantes classes de polímeros termorrígidos utilizadas nos materiais estruturais e em aplicações de compósitos, devido a sua boa combinação de propriedades comparadas com outras resinas termorrígidas (RODRIGUES, 1996).

4.5 - RESINA POLIÉSTER

Resinas poliéster constituem uma família de polímeros resultantes da condensação de ácidos carboxílicos com glicóis, que dão origem a moléculas de cadeias longas e lineares classificadas como resinas saturadas (termoplásticas) ou insaturadas (termorrígidas). A resina de poliéster insaturada é provavelmente um dos polímeros termorrígidos, mais populares para ser usado como matriz na fabricação de compósitos para as mais diversas aplicações, industriais, em função das suas propriedades, como excelente resistência mecânica, hidrofobia, capacidade de cura à temperatura ambiente e transparência.

A reação de síntese da resina poliéster é uma reação de polimerização por condensação de duas etapas, ou seja, é a reação de um diálcool com um diácido, resultando em uma reação de esterificação, com formação de água como subproduto. (LEVY NETO PARDINI, 2006). O esquema de esterificação pode ser observado a seguir na figura 6.

Figura 7 - Esquema de síntese de um éster

A insaturação do poliéster é produzida utilizando reagentes que contêm insaturações. A denominação insaturada é proveniente da presença de duplas ligações presentes na sua cadeia molecular. A insaturação do poliéster é fornecida, geralmente, pelo ácido ou anidrido maleíco, e por seu isômero ácido fumárico (SILAEX, 2013). Este ácido saturado é responsável pela distância entre as insaturações que são distribuídas ao longo da cadeia poliéster, e o glicol é responsável por proporcionar o meio para a reação de esterificação e a formação de ligação entre ácidos saturados e insaturados (PEDROSO, 2002). O polímero de cadeia linear formado é dissolvido em um monômero polimerizável, geralmente o estireno, e o material resultante é a chamada resina poliéster (RODRIGUES, 2008).

O poliéster insaturado na sua fase solúvel com o monômero de estireno, que também possui insaturações, faz com que ocorra a formação de sistemas de resinas líquidas catalisáveis a temperatura ambiente. Com pequena elevação de temperatura é possível torná-lo termoestável sem a necessidade de sistemas complexos de catalisação (OLIVEIRA, 2013). A resina pode ser curada, formando um polímero termofíxo reticulado, com auxílio de um catalisador (peróxido orgânico, calor ou radiação). Os radicais livres do catalisador atacam as insaturações no poliéster ou no estireno, e assim iniciam reação de polimerização em cadeia (LEVY NETO;

PARDINI, 2006). As duplas ligações quebradas pela ação do catalisador reagem entre si, dando origem a um polímero tridimensional de características termoestáveis, portanto, infusíveis e irreversíveis. (SILAEX, 2013). O esquema da cura do poliéster pode ser observado na figura 7 a seguir.

Figura 8 - Processo de cura de uma resina poliéster (SILAEX, 2013)

A Tabela 1 mostra alguns exemplos de resinas poliésteres:

Tabela 1 - Exemplos de resinas poliéster (SILAEX, 2013)

TIPO	OBSERVAÇÃO			
Ortoftálica	Resina mais comum de menor custo para usos			
	mais básicos e não nobres			
Tereftalica	Possui resistências físicas pouco superiores a			
	ortoftálica porém de baixa resistência a UV			
Isoftalica	Melhores características mecânicas, químicas e			
	térmicas que as anteriores			
Isoftálica c/ NPG	O NPG melhora a resistência a hidrolise			
Bisfenóica	Possui melhores características físicas			

5 - MATERIAIS E METODOS

5.1 - FABRICAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

5.1.1 - MATERIAIS

Para o desenvolvimento dos compósitos poliméricos, foram utilizados os seguintes materiais:

- Borracha de silicone branca PS, marca: Redelease
- Resina poliéster Cristal de alta Viscosidade:
 - o Resina UC 2120 AC PLUS, marca: Redelease
- Catalisador 1% em massa: Butanox M-50, marca: Redelease
- Solvente: Monômero de estireno, marca: Redelease
- Balanças analíticas de precisão com quatro dígitos, marca:
 Bel Engineering, modelos: M214Ai; L16001; Mark 500.
- Nanocristais de celulose: nanocristais comerciais obtidas no Laboratório de Produtos Florestais (LPF), localizado em Madson USA. Fornecidas por Boschetti (2017)

5.1.2- **MÉTODO**

Os corpos de prova foram confeccionados em um monde de silicone com capacidade para 5 corpos de prova com dimensões que seguem as diretrizes da norma ASTM D7264 (68 X 12 X 12 mm). Foram feitos 5 corpos de prova para cada teor de CNC's utilizados no trabalho, sendo eles: 0% / 0.2 / 0.4% / 0.5% / 0.8% / 1.0% / 2.0% 3.0%. A mistura de CNCs foi realizada tendo como base o volume de cada corpo de prova e a densidade da resina poliéster utilizada. Dessa maneira, através da fórmula da densidade, onde, $densidade = \frac{massa}{volume}$, dessa maneira foi possível encontrar a massa (g) de cada corpo de prova e assim calcular a quantidade em gramas de CNCs a serem misturados com a resina poliéster instaurada

para assim estudar qual a porcentagem em peso de CNC que garante a matriz o melhor reforço estrutural.

A mistura foi feita de maneira manual conforme o procedimento a seguir:

- Pesar e separar, 72g de poliéster, 20g de solvente, 32 gotas de catalisador e a proporção da carga do aditivo;
- Adicionar o aditivo sobre o poliéster e em seguida adicionar o solvente;
- Misturar bem por aproximadamente 5 min, porém sem muita velocidade para evitar a formação de bolhas;
- Adicionar o catalisador e mexer novamente;
- Preencher a forma com a mistura e esperar 24h;
- Após 24h remover os corpos de prova da forma e aguardar no mínimo por mais 24h.

A Figura 9 mostra alguns exemplares dos corpos confeccionados.



Figura 9 - Exemplares dos corpos de provas confeccionados.

5.2 – CARACTERIZAÇÕES:

5.2.1 - TESTE DE FLEXÃO ESTÁTICA

Para a avaliação estrutural da resistência dos compósitos desenvolvidos foi realizado o ensaio de resistência à flexão. Em que foram ensaiados cinco corpos de prova para cada porcentagem de CNC adicionados como reforço na matriz de poliéster.

Os corpos de prova utilizados foram desenvolvidos de acordo com os parâmetros estabelecidos pela norma ASTM D 7264, com as seguintes dimensões:

- 68 mm de comprimento;
- 12 mm de espessura;
- 12 mm de largura.

Para a realização dos ensaios de flexão utilizou-se a máquina universal de ensaios, marca EMIC, modelo DL10000 (Figura 10), presente no Laboratório de Qualidade da Madeira, UFES- Alegre. Para a determinação da tensão de ruptura (Tr), durante o teste, os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de flexão em três pontos. Durante esse teste carga foi aplicada pelo cutelo superior, numa velocidade de travessa de 1mm/min até a ruptura do corpo de prova. Os valores de resistência máxima à flexão e o módulo de elasticidade em flexão foram gerados automaticamente pelo software da Máquina EMIC modelo DL100000





Figura 10 - Máquina de ensaio EMIC - DL 10000 com detalhe da peça para ensaio de flexão.

5.2.2 - ANÁLISE TÉRMICA

A propriedade física analisada por meio de análises térmicas neste trabalho foi a: variação de massa nos ensaios de Análise Termogravimétrica (TGA), utilizando-se o equipamento TA Instrument (modelo 2910), presente no Laboratório de Materiais Avançados LAMAV-UENF. Através do qual buscou-se determinação do perfil de degradação térmica dos compósitos contendo os nanocristais de celulose. A faixa de temperatura utilizada do ensaio foi de 25 a 500 °C, apresentando uma taxa de aquecimento de 10°C sob uma atmosfera oxidante.

5.2.3 - AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL

Para a avaliação microestrutural os compósitos foram analisados por microscopia ótica convencional (Figura11). Para a realização dessa avaliação os corpos de prova foram previamente preparados passando por um processo de lixamento e polimento. Para o lixamento foi-se utilizado uma sequência de lixas, na faixa de grã 500 a 2000. Posteriormente os corpos de prova foram polidos utilizando uma passa de polir n°2 da marca Maxxi Rubber.





Figura 11 - Microscópio Zeiss Axio Scope.A1

6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 – RESISTÊNCIA A FELXÃO

Os gráficos apresentados nas Figuras 12 e 13 representam os resultados obtidos no teste de flexão estática realizado nos compósitos de matriz polimérica termorrígidas reforçados com 0,0%, 0,2%; 0,4%; 0,5%; 0,8%; 1%; 2%; e 3% de CNC comercial.

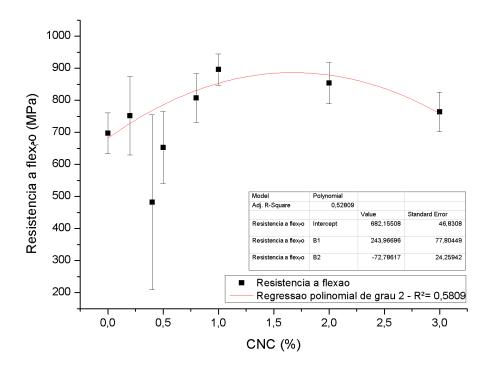


Figura 12 - Relação da resistência com a fração de massa de CNC.

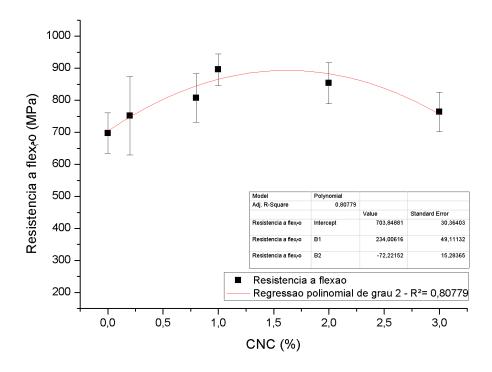


Figura 13 - Resistência com a fração de massa de CNC restringido

Pode-se observar na figura 12 que com a exceção dos compósitos com 0,4% e 0,5% de CNC comercial, todas as outras amostras nas demais porcentagens apresentaram valores de resistência a flexão superiores ao valor da matriz poliéster. A principal hipótese relacionada ao baixo desempenho das concentrações 0,4% e 0,5% que não foram capazes de garantir um reforço estrutural pode estar relacionada com a má dispersão dos nanocristais dentro da matriz polimérica, causando assim uma microestrutura não refinada. Segundo Shojaeiarani et. *al*,2018 as propriedades mecânicas dos nanocompósitos estão diretamente relacionadas aos parâmetros microestruturais dos nanocristais de celulose, a dispersão dos nanocristais na matriz polimérica e a ligação interfacial matriz x nanocristais

Shojaeiarani e colaboradores (2018) testaram a utilização de um tratamento químico a base de um éster ácido benzoico nos CNCs e após esse tratamento os mesmos foram utilizados como agente de reforço em compósitos para se alcançar melhores características na interação

matriz/CNC. Através deste estudo foi constatado que os CNCs não tratados apresentam uma má interação com a matriz, dificultando a dispersão homogênea que era esperada, ou seja, a incorporação de CNCs não tratados, não gerou nenhuma mudança significativa nas propriedades do compósito em questão.

Neste trabalho, não foi realizado nenhum tratamento químico nos nanocristais e ainda sim foi possível notar um aumento de 28,5% para a carga de 1% e 22,4% para a carga de 2%, um aumento significativo (a nível de porcentagem) na resistência a flexão do material, indicando que houve uma boa interação entre a matriz e os nanocristais. No entanto sob as concentrações de 0,4% e 0,5% acredita-se que a diminuição da resistência pode ter sido causada pela formação de agregados de CNC, o que diminui a interação dos mesmo com a matriz e dificultando a dispersão homogênea dos nanocristais, fazendo com que ocorra uma queda nos valores de resistência.

A curvas de ajuste apresentada nas figuras 12 e 13 acima representam um modelo polinomial de grau 2 que visa explicar o comportamento da resistência dos compósitos reforçados. Analisando a figura 12 podemos perceber que a curva só não se adequa o modelo devido aos reforços de 0,4% e 0,5%, valores que fizeram com que o coeficiente de determinação alcançasse valores pouco representativos, em torno de 0,58, fazendo com que o comportamento do compósito fosse pouco explicado pelo modelo e levantaram a hipótese de uma estrutura não refinada causada por um confecção distúrbio processo de dos corpos de prova. Comparativamente, ao analisarmos a figura 13 pode-se notar que, o valor de representatividade do modelo ao se excluir estas concentrações citadas anteriormente foi elevado de maneira considerável, atingindo o coeficiente de determinação de 0,80 de adequação sobre o comportamento do compósito. Tal valor, além de indicar uma efetividade no tratamento de reforço com CNCs, também revela que a interação dos nanocristais com a matriz poliéster sem a necessidade de um tratamento químico é possível e que essa interação resulta em um reforço representativo no material.

6.2 - ANÁLISE TGA

Os gráficos das Figuras 14 e 15 apresentam os resultados individuais obtidos na análise termogravimétrica realizada nos compósitos de matriz polimérica termorrígidas reforçado com, 1%, 2%, e 3% de CNC comercial.

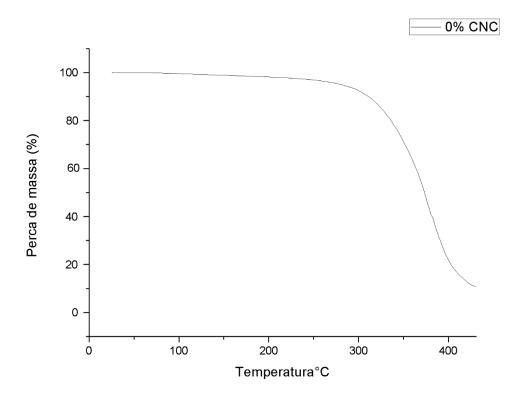


Figura 14 - Termograma do poliéster insaturado.

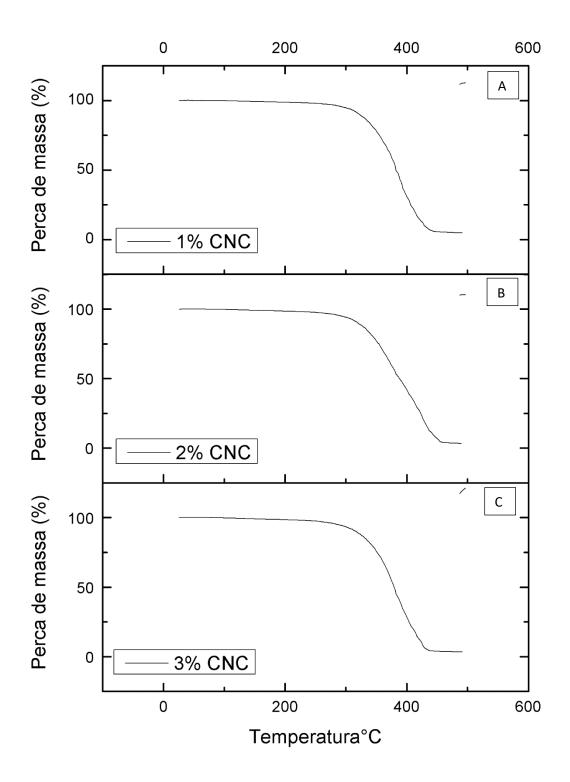


Figura 15 - Termograma para os compósitos com 1% de CNC (A); 2% de CNC (B); 3% de CNC (C).

Analisando os dados apresentados é possível notar uma leve diferença nos níveis de perda de massa causado pela adição dos CNCs. Tal

efeito revela que, assim como nos ensaios de flexão, o reforço atuou de maneira positiva nos nanocompósitos, melhorando seu desempenho se comparado ao poliéster puro.

Os gráficos das figuras subsequentes, (16 e 17) fornecem uma visualização mais detalhada e comparativa do efeito dos CNCs no nanocompósitos.

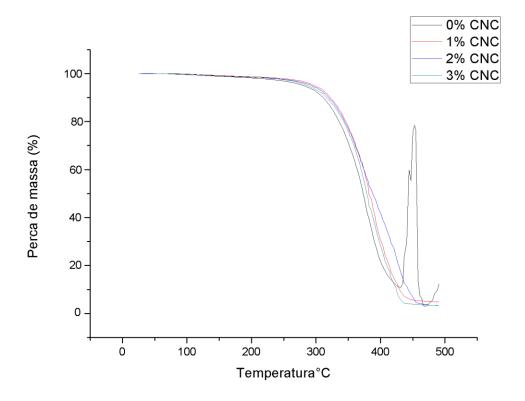


Figura 16 - Termograma comparativo entre as concentrações de CNC utilizadas.

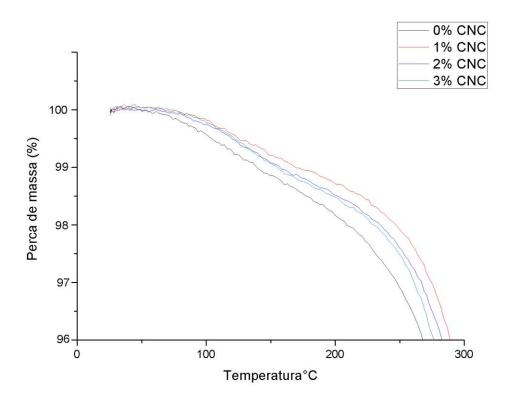


Figura 17 – Ampliação do termograma comparativo na faixa de temperatura compreendido entre 0 e 300 °C

Com base nas imagens foi possível notar que assim como no anterior, as concentrações mais baixas, no caso, 1% e 2% apresentaram um desempenho melhor na resistência a degradação quando comparada com o reforço de 3%, corroborando os resultados encontrados nos ensaios mecânicos.

6.3 – ANÁLISE MICROESTRUTURAL

As Figuras 18 e 19 apresentam a estrutura microscópica dos nanocompósitos desenvolvidos com um aumento de 200 vezes nas suas diferentes concentrações.

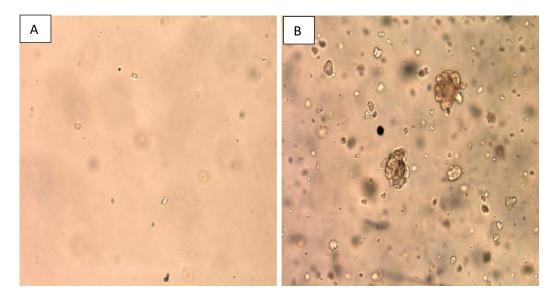


Figura 18 - Microscopia ótica com aumento de 20 vezes. (A) Matriz poliéster pura; (B) Reforço de 1%

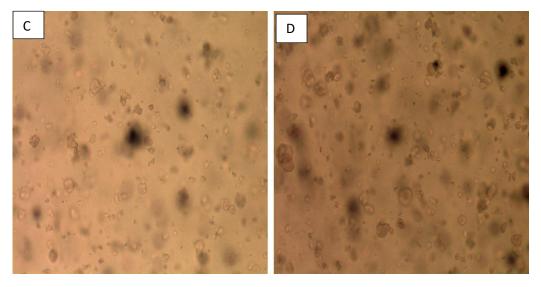


Figura 19 - Microscopia ótica com aumento de 20 vezes. (C) Reforço de 2%; (D) Reforço de 3%

Com base na análise qualitativa das imagens, notou-se que apesar do reforço positivo, que representa a interação realizada entre matriz-carga, ocorreram também algumas interações internas nos nanocompósitos e entre os próprios CNCs, gerando a formação de pequenos agregados, que como discutido por Shojaeiarani *et. al*,(2018) podem afetar efetividade do tratamento uma vez que as propriedades mecânicas dos compósitos são afetadas dela distribuição dos nanocristais. Por meio desta análise, a hipótese levantada da possível formação de agregados de CNCs pode ser

reforçada e possivelmente indica que estas formações estejam influenciando diretamente e de maneira negativa na interação matriz-carga, causando uma queda no desempenho das maiores concentrações aplicadas.

7 - CONCLUSÕES

A adição de nanocristais como componente estrutural na matriz polimérica promoveu um aumento na resistência à flexão estática dos compósitos desenvolvidos.

A análise de TG indicou que a adição dos nanocristais fez com que o ponto inicial da degradação térmica do nanocompósito seja mais elevado do que a matriz poliéster pura.

Em função da análise qualitativa das imagens obtidas, a hipótese de formação de agregados originados por maiores concentrações de nanocristais é reforçada, no qual os parâmetros microestruturais dos mesmos afetam no desempenho do reforço aplicado sobre os nanocompósitos.

De maneira geral, foi possível verificar que a adição de nanocristais de celulose apresentam efeitos positivos sobre a matriz de poliéster insaturado mesmo sem a realização de um tratamento químico.

Resta agora a realização de uma investigação mais profunda, com outros testes e ensaios para avaliar e assim caracterizar o compósito por completo com a finalidade de se todas as suas características e assim assumir suas possíveis aplicações potenciais.

8- REFERENCIAIS BIBLIOGRÁFICAS

ASTM D7264 / D7264M-15 - Standard Test Method for Flexural Properties of Polymer Matrix Composite Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.

Bledzki, A.K.; Gassan, J. (1999) Composites reinforced with cellulosebased fibres. Prog. Polym. Sci, v. 24, p. 221-274.

DAMÁSIO, R. A. P. Caracterização e aplicações de celuloses nanofibrilada (CNF) e nanocristalina (CNC). 2015. 102f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2015.

De ALMEIDA, E. V. R. Valorização da celulose de sisal: uso na preparação de acetatos e de filmes de acetatos de celulose/celulose e quitosana/celulose. 2009. 158f. Tese (Doutorado em Ciências – Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

De MESQUITA, J. P. Nanocristais de celulose para preparação de bionanocompósitos com quitosana e carbonos nanoestruturados para aplicações tecnológicas e ambientais. 2012. 189f. Tese (Doutorado em Ciências – Química) – Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2012.

FAVIER, V.; CANOVA, G. R.; CAVAILLÉ, J. Y.; CHANZY, H.; DUFRESNE, A.; GAUTHIER, C. Nanocomposite materials from latex and celulose whiskers. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 6, p. 351-355, 1995

HABIBI, Y., FOULON, L., AGUIÉ-BÉGHIN, V., MOLINARI, M., DOUILLARD, R. Langmuir–Blodgett films of cellulose nanocrystals: Preparation and characterization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.316, p. 388-397, 2007.

GOUSSÉ, C.; CHANZY, H.; EXCOFFIER, G.; SOUBEYRAND, L.; FLEURY, E. Stable suspensions of partially silylated cellulose whiskers dispersed in organic solvents. Polymer, v. 43, n.9, p. 2645-2651, 2002.

GUO, Z; TAN, L. Fundamentals and Applications of Nanomaterials. Londres: Artech House, 2009. 330p.

HUANG, Z-M.; ZHANG, Y. Z.; KOTAKI, M.; RAMAKRISHNA, S. A review on Polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. **Composites Science in Technology**, v.63, n.15, p. 2223-2253, 2003.

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

KARGARZADEH, H.; MARIANO, M.; HUANG, J.; LIN, N.; AHMAD, I.; DUFRESNE, A.; THOMAS, S. Recent developments on nanocellulose reinforced Polymer nanocomposites: A review. **Polymer**, v.132, p. 368-132, 2017.

KARGARZADEH, H, et al., Cellulose nanocrystal: A promising toughening agent for unsaturated polyester nanocomposite, Polymer (2014), http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2014.11.054

KHEDARI J, CHAROMCAI S, HIRUANLABH J. New insulating particle boards from durian peel and coconut coir. Build Environ 2003; 38: 435–41.

KLEM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H-P; BOHN, A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n.22, p. 3358-3393, 2005.

KROON-BATENBURG, L. M. J.; KROON, J. The crystal and molecular structures of cellulose I and II. **Glycoconjucate Journal**, v. 14, n. 5, p. 677-690, 1997.

LEÃO, A. L. Produção de compósitos não estruturais a base de lignocelulósicos. p.147. **Tese** (**Doutorado**). FCA- UNESP, Botucatu, 1997.

LEVY NETO, F.; PARDINI, L. C. Compósitos estruturais: ciência e tecnologia. São Paulo: Edgar Blucher, 2006.

MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose Nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society reviews**, v. 40, n. 7, p. 3941-3994, 2011.

MOON, R. J; SCHUENEMAN, G. T; SIMONSEN. J. Overview of Cellulose Nanomaterials, Their Capabilities and Applications. **The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society (TMS)**, v. 68, n. 9, p. 2383-2394, 2016. MOREIRA, M. R. Natureza das interações celulose-água. **Dissertação** (Mestrado). São Carlos, IFSC/USP, 70 p., 2009.

SAIN, M.; KUO P.; YAN, N. Influence of Cellulose Nanofibers on the Curing Behavior of Epoxy/Amine Systems. **European Polymer Journal**, v.49, n.12, p. 3778-3787, 2013.

PÄÄKKÖ et al., Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and HighPressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 6, p. 1934-1941, 2007.

RODRIGUES, Jean da Silva. Comportamento mecânico de material compósito de matriz poliéster reforçado por sistema híbrido fibras naturais e resíduos da indústria madeireira. 2008. 90 f. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Belém, 2008. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

ROMAN, M.; WINTER, W. T. Cellulose nanocrystals for thermoplastic reinforcement: effect of filler surface chemistry on composite properties. In: OKSMAN, K., SAIN, M., editors. Cellulose Nanocomposites. Cap. 8, v 938. Washington, DC: American Chemical Society; 2006. p. 99-113.

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. 612-626, 2005.

SILAEX, http://www.silaex.com.br/poli%C3%A9ster.html Acessado em 17/06/2019.

SILVÉRIO, H. A. Extração e caracterização de nanocristais de celulose a partir de sabugo de milho, e sua aplicação como agente de reforço em nanocompósitoS poliméricos utilizando poli (álcool vinílico) como matriz. 2013. 121f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.

SATYANARAYANA, K.G.; WYPYCH, F.; GUIMARÃES, J.L.; AMICO, C.S.; SYDENSTRICKER, T.H.D.; RAMOS, L.P. Studies on natural fibers of Brazil and green composites. Met. Mater. Proc., v. 17(3-4), p. 183-194. 2005.

TAIPINA, M. D.O. Nanocristais de celulose: obtenção, caracterização e modificação de superfície. 2012. 116f. Dissertação (Mestrado em Química-Físico-Química) –Instituto de Química, Unicamp, Campinas, 2012.

WAMBUA P, IVENS J, VERPOEST I. Natural fibers: can they replace glass in fiber reinforced plastics? Compos Sci Technol 2003; 63:1259–64. WUZELLA, G., KANDELBAUER, A., Novel Composites Based Natural Fibers and thermosets. JEC Composites magazine- Biocomposites, v 37

(dec), p 36-38, 2007.