

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

PAULO ROBERTO CORREIA MARCELINO

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCOMPÓSITOS  
POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM NANOCRISTAIS DE CELULOSE

JERÔNIMO MONTEIRO

ESPÍRITO SANTO

2022

PAULO ROBERTO CORREIA MARCELINO

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCOMPÓSITOS  
POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM NANOCRISTAIS DE CELULOSE

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

JERÔNIMO MONTEIRO

ESPÍRITO SANTO

2022

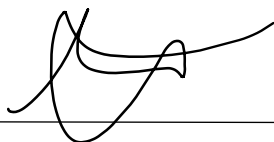
PAULO ROBERTO CORREIA MARCELINO

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCOMPÓSITOS  
POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM NANOCRISTAIS DE CELULOSE

Monografia apresentada ao Departamento de Ciências Florestais e da Madeira do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Industrial Madeireiro.

Aprovado em

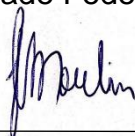
**COMISSÃO EXAMINADORA**



---

Prof. Dr. Michel Picanço Oliveira - Orientador

Universidade Federal Do Espírito Santo



---

Prof. Dr. Jordão Cabral Moulin

Universidade Federal Do Espírito Santo



Scanned with CamScanner

---

Eduarda Chiabai Rodrigues de Melo

Universidade Federal Do Espírito Santo



---

Mayara de Oliveira Camillo

Universidade Federal Do Espírito Santo

AOS MEUS PAIS,

DULCILÉIA CORREIA E JOSÉ ROBERTO MARCELINO,  
PELO APOIO INCONDICIONAL.

E A MINHA TIA ROSIMEIRE,  
QUE NOS DEIXOU VÍTIMA DA COVID-19,

**DEDICO ESTE TRABALHO.**

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente aos meus pais Dulciléia Correia e José Roberto Marcelino que sempre acreditaram em mim e nunca mediram esforços para que eu pudesse realizar meus sonhos, e aos meus irmãos que se fizeram presentes sempre. Em especial a minha irmãzinha Ísis, pois ela é quem me move a ser uma pessoa melhor, e meus sobrinhos que ainda são crianças, mas fazem grande diferença em minha vida. Minha família aqui descrita é minha base e será sempre o alicerce de tudo que eu construir.

Ao meu orientador e professor Michel Picanço Oliveira, que acima de tudo é um grande amigo e minha grande referência. Nada disso seria possível sem seu apoio e orientação, garantindo que eu pudesse aprender o máximo possível sempre.

Muitos amigos fizeram e fazem parte desta história e acreditaram em mim quando nem mesmo eu acreditava. Começo citando meus amigos Mayane, Sulamita e Thierry que estão comigo desde o ensino fundamental. Me ajudaram, acolheram e acreditaram em mim em todos os momentos, vocês são mais que especiais.

Meus amigos Lucas Oliveira e Igor Oliveira, que mesmo longe sempre foram grandes incentivadores.

Aos meus irmãos de república Diego, Bruno e Rodrigo que me aguentaram e compartilharam diversos momentos ao decorrer de todos estes anos, e aos agregados Tayná, Lorrainy e Félix que se uniram a nós se tornando uma família, que eu vou levar sempre no coração.

Ao meu grande amigo e parceiro de estudos desde o início desta jornada Douglas Reboredo, eu não consigo imaginar minha história aqui sem ele.

Ao trio que tem meu coração e que eu sinceramente não sei mais como era minha vida sem. Gustavo e Marina, vocês são essenciais na minha jornada e sei que ainda temos muito a viver e compartilhar, obrigado por serem o meu trio de ouro!

A minhas amigas Carla e Katiúcia por todo apoio e motivação que me passaram, e por todos os momentos compartilhados.

Aos meus professores por todo conhecimento passado. A turma EIM 2017 e a todos que direta ou indiretamente cruzaram meu caminho neste período.

Por fim, a Universidade Federal do Espírito Santo por todo suporte e por me proporcionar um ensino público e de qualidade.

## RESUMO

Ultimamente vem sendo comum a utilização de compósitos poliméricos, tal utilização crescente se justifica por algumas de suas propriedades que oferecerem qualidades desejáveis, para aplicações principalmente na área de engenharia. Com o intuito de se produzir materiais menos agressivos a natureza e com boas propriedades físicas e mecânicas, vem sendo trabalhada a utilização de fontes naturais e biodegradáveis na confecção destes materiais. Diante deste cenário destaca-se o poliuretano vegetal, obtido através do óleo de mamona (*Ricinus communis*) que além do caráter sustentável, apresenta baixa toxicidade e boa disponibilidade de produção. Com a necessidade de melhorar as propriedades mecânicas, surge a utilização de materiais incorporados como reforços nesses polímeros. Neste ponto pode ser evidenciado os nanocristais de celulose, que são partículas de fibras celulósicas que possuem como característica rigidez, o que torna sua utilização neste estudo bastante promissora. Com estas considerações, o objetivo deste estudo foi caracterizar física, química, mecânica e morfologicamente o compósito formado pelo poliuretano vegetal reforçado com nanocristais de celulose, gerando conhecimento acerca das propriedades que serão incorporadas com a inserção de diferentes frações volumétricas de nanocristais, sendo elas 0, 1, 2 e 3%. Desta forma, com o estudo foi possível observar a interação da matriz de poliuretano com os nanocristais, evidenciando que estes possuem a capacidade de elevar características como resistência à tração, tenacidade e módulo de elasticidade quando aplicados na quantidade correta, e além disso foi possível trazer as influências deste reforço nas características químicas, físicas e morfológicas do material formado.

Palavras-chave: Compósitos poliméricos. Engenharia. Nanocristais de celulose.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Fases de um compósito. Fonte: Daniel e Ishai, 1994.....	14
<b>Figura 2</b> – Esquema de classificação dos materiais compósitos. Fonte: Adaptado de (Callister, 2011). .....	15
<b>Figura 3</b> – Esquema de reação onde ocorre a obtenção do poliuretano derivado do óleo de mamona (BORGES, 2009). .....	16
<b>Figura 4</b> - Estrutura química da celulose (Mesquita et al., 2010).....	17
<b>Figura 5</b> - Esquema da dispersão das regiões cristalinas na celulose de onde são obtidos os nanocristais. Fonte: Adaptado de (Michelin et al., 2020). .....	18
<b>Figura 6</b> - Esquema de hidrólise ácida para obtenção dos nanocristais de celulose (Habib et al, 2010). .....	18
<b>Figura 7</b> - Nanocristais em suspensão adicionados ao componente B (A). Mistura levada à uma chapa de aquecimento com um misturador elétrico e termômetro para retirada da água pelo processo de ebulição (B). Nanocristais imersos no componente B sendo adicionado ao ao componente A para início da polimerização (C). Formas onde serão moldados os corpos de prova (D). Reator de ar comprimido (E) compósito após finalizado (F).....	22
<b>Figura 8</b> - Máquina universal de ensaios EMIC (A), dimensão dos corpos de prova em mm (B).....	22
<b>Figura 9</b> - Gráfico tensão x deformação dos compósitos com as curvas correspondentes as diferentes proporções de nanocristais aplicado (A). Tensão máxima média dos compósitos por proporção de reforço (B). .....	24
<b>Figura 10</b> - Relação do aumento do módulo de elasticidade médio de acordo com a quantidade de nanocristais incorporados. ....	25
<b>Figura 11</b> - Relação do aumento do módulo de tenacidade médio de acordo com a quantidade de nanocristais incorporados. ....	27
<b>Figura 12</b> - Difrátograma de raio x dos compósitos produzidos.....	28
<b>Figura 13</b> - Relação do aumento do grau de cristalinidade de acordo com a quantidade de nanocristais incorporados.....	28
<b>Figura 14</b> - Termograma individual para a matriz com proporções 0 e 1% de nanocristais. ....	29

<b>Figura 15</b> - Termograma individual para a matriz com proporções 2 e 3% de nanocristais. ....	30
<b>Figura 16</b> - Termograma comparativo da perda de massa entre os compósitos produzidos com as diferentes concentrações de CNC.....	31
<b>Figura 17</b> - Microscopia eletrônica de varredura da matriz de poliuretano vegetal puro (A). Matriz com 01% de reforço (B). Matriz com 02% de reforço (C). Matriz com 03% reforço (D). ....	32
<b>Figura 18</b> - Variação média do peso dos compósitos em relação a umidade.....	33



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Análise de variância da tensão máxima média obtida para os compósitos de matriz de poliuretano vegetal reforçado com CNC em proporções de 0 a 3%. ....	25
<b>Tabela 2</b> - Resultados obtidos a partir do teste Tukey entre os valores médios de tensão máxima para os compósitos de matriz de poliuretano vegetal reforçado com CNC em proporções de 0 a 3%.....	25
<b>Tabela 3</b> - Análise de variância do módulo de elasticidade médio obtido para os compósitos de matriz de poliuretano vegetal reforçado com CNC em proporções de 0 a 3%. ....	26
<b>Tabela 4</b> - Resultados obtidos a partir do teste Tukey entre os valores médios de tensão máxima para os compósitos de matriz de poliuretano vegetal reforçado com CNC em proporções de 0 a 3%.....	26
<b>Tabela 5</b> - Análise de variância do módulo de tenacidade médio obtido para os compósitos de matriz de poliuretano vegetal reforçado com CNC em proporções de 0 a 3%. ....	27
<b>Tabela 6</b> - Resultados obtidos a partir do teste Tukey entre os valores médios de tensão máxima para os compósitos de matriz de poliuretano vegetal reforçado com CNC em proporções de 0 a 3%.....	27
<b>Tabela 7</b> - Análise de variância absorção média obtido para os compósitos de matriz de poliuretano vegetal reforçado com CNC em proporções de 0 a 3%.....	34
<b>Tabela 8</b> - Resultados obtidos a partir do teste Tukey entre os valores médios de absorção de água para os compósitos de matriz de poliuretano vegetal reforçado com CNC em proporções de 0 a 3%.....	34

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	12
2. OBJETIVOS .....	13
2.1 Objetivo geral .....	13
2.2 Objetivos específicos .....	13
3. REFERÊNCIAL TEÓRICO .....	14
3.1 Materiais compósitos.....	14
3.2 Poliuretano .....	16
3.3 Celulose .....	17
3.4 Nanocristais .....	17
3.5 Nanocristais de celulose aplicados a compósitos .....	19
4. METODOLOGIA .....	21
4.1 Produção dos compósitos .....	21
4.2 Caracterização mecânica (Tração) .....	22
4.3 Difração de raio-x (DRX).....	23
4.4 Microscopia eletrônica de varredura .....	23
4.5 Caracterização térmica .....	23
4.6 Absorção de água .....	23
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	24
5.1 Propriedades mecânicas.....	24
5.2 Difração de raio X.....	27
5.3 Caracterização térmica (TGA).....	29
5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	31
5.5 Absorção de água .....	32
6. Conclusões .....	35
7. REFERÊNCIAS.....	37



## 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos existe uma grande utilização de compósitos poliméricos na área de engenharia, isso se deve ao fato de suas propriedades oferecerem melhores qualidades de utilização, como melhor resistência, peso, eficiência, entre outros (KATUNIN, 2012). Com os problemas ambientais que vem ocorrendo no decorrer dos anos, os materiais plásticos sintéticos são os que mais originam questões que devem ser focalizadas, como a não-biodegradabilidade e a dificuldade de reciclagem que acaba gerando o acúmulo deste material em depósitos, lixões e até na própria natureza (MARINELLI; MONTEIRO; AMBRÓSIO, 2008).

Nos últimos anos tem surgido um interesse mundial no desenvolvimento de tecnologias que apresentem a utilização de produtos que causem menor impacto ao meio ambiente (MARINELLI; MONTEIRO; AMBRÓSIO, 2008). A elaboração de polímeros através de fontes renováveis chama a atenção em razão dos ganhos econômicos e ambientais, com destaque para materiais à base de óleo vegetal, dentre eles, o óleo de mamona que apresenta custos e toxicidade baixos, além de boa disponibilidade, tendo como um de seus derivados o poliuretano de óleo de mamona, um polímero renovável (LEE et al., 2009).

O poliuretano obtido através do óleo de mamona (*Ricinus communis L.*), é um forte polioliol, com baixa toxicidade e custo. Além de possuir boa disponibilidade, este poliuretano vegetal pode substituir compósitos de matriz plástica, pois na produção plástica há a emissão de dióxido de carbono, o qual contribui para o aquecimento global (LEE et al., 2009). O poliuretano obtido do óleo de mamona pode ser aplicado para a produção de biocompósitos e reforçado com materiais provenientes de fontes vegetais, tendo como reforço materiais lignocelulósicos. (FOWLER; HUGHES, 2006).

Levando em consideração essa inserção de materiais orgânicos e biodegradáveis nas composições poliméricas, é possível evidenciar os nanocristais de celulose (CNC) que são nanopartículas de fibras celulósicas que possuem como características alta a rigidez, resistência mecânica, alta área superficial e cristalinidade. Este material possui promissores resultados na aplicação industrial, pois oferece vantagens em relação a outros materiais comumente utilizados, além de ser encontrado em fontes lignocelulósicas, logo presente em grande escala na natureza (DE JESUS SILVA; D'ALMEIDA, 2009).

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

O objetivo geral deste trabalho é o desenvolvimento de compósitos de poliuretano obtido através do óleo de mamona (*ricinus communis L.*) reforçado com nanocristais de celulose.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Produzir amostras de compósitos formados pelo poliuretano vegetal reforçado com diferentes proporções de nanocristais de celulose.
- Avaliação das propriedades mecânicas dos compósitos.
- Avaliação das propriedades morfológicas dos compósitos.
- Avaliação da microestrutura dos compósitos.
- Avaliação das propriedades térmicas dos compósitos.
- Avaliação da absorção de água dos compósitos.

### 3. REFERÊNCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Materiais compósitos

Quando se fala em materiais compósitos, trata-se de uma combinação de dois ou mais materiais, ou seja, são formados por mais de uma fase com o intuito de obter uma combinação de propriedades que são planejadas para serem maiores de que em seus constituintes separados. Normalmente uma fase é contínua, chamada de matriz, e uma outra fase é descontínua e envolvida pela matriz, chamada de reforço, como representado na Figura 1 (DANIEL e ISHAI, 2006). De forma prática a fase matriz confere forma ao material enquanto a fase de reforço tende a conferir força e rigidez, porém nem sempre se trata de resistência mecânica, um reforço pode alterar outros segmentos do material, como propriedades térmicas por exemplo, logo o material compósito resultante possui um equilíbrio das propriedades, principalmente estruturais que o permite ser maior que seus constituintes sozinhos (MIRACLE E DONALDSON, 2001). Afirmação também feita por Faruk et al., (2012) que diz que a aparência superficial, formato e durabilidade dos compósitos são definidos pela matriz, enquanto a carga estrutural de força e de rigidez é concedida pelo reforço fibroso.

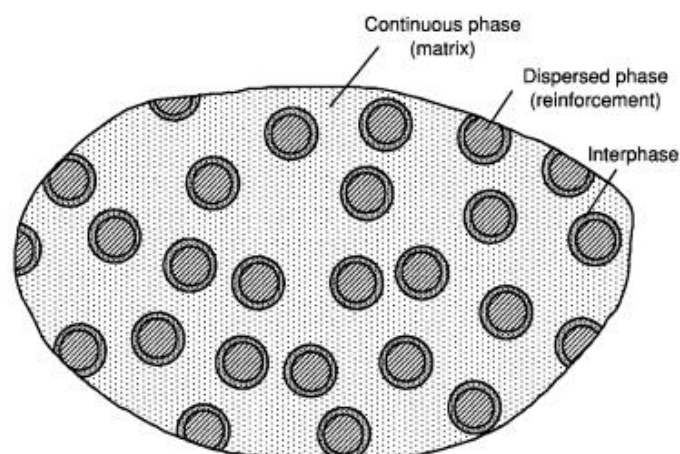


Figura 1 – Fases de um compósito. Fonte: Daniel e Ishai, 1994.

Os compósitos são classificados de acordo com sua matriz, logo podem ser classificados como de matriz polimérica, metálica e cerâmica, dentre estes, a classe

mais comumente utilizada é a de matriz polimérica (Miracle e Donaldson, 2001). Podem ser materiais bastante heterogêneos, logo ocorre variação nas propriedades de um compósito em diferentes pontos do material (KUTZ, 2006).

Segundo (CALLISTER, 2011) há a classificação de acordo com o reforço aplicado, podendo os compósitos serem reforçados por fibras, partículas, ou reforçado para uso estrutural, sendo que cada uma destas categorias possui subdivisões de acordo com as características do material utilizado como reforço, como mostra a Figura 2.



Figura 2 – Esquema de classificação dos materiais compósitos. Fonte: Adaptado de (CALLISTER, 2011).

Compósitos reforçados com fibras podem obter inúmeras melhorias em suas propriedades, isto porque as fibras conferem resistência e rigidez a matriz, além de serem aptas a oferecer melhorias em outras propriedades, entre elas, as propriedades térmicas (Wallenberger, 2001).

Um material de reforço é considerado uma partícula se suas dimensões forem iguais ou bem próximas, logo os materiais compósitos reforçados por partículas possuem sua fase de reforço em formato de esferas, hastes, entre outros. Existem polímeros onde as partículas se estendem e não agem como um reforço em si, neste caso as partículas são incluídas com a função de reduzir custos do material, sendo

que geralmente nestes casos não são considerados como polímeros particulados, este reforço pode ocorrer com partículas grandes, ou com nanopartículas nas quais são dispersas na matriz gerando a carga de reforço (Miracle e Donaldson, 2001).

### 3.2 Poliuretano

Os poliuretanos (PUs) são polímeros termorrígidos obtidos através da combinação de moléculas mais simples, sendo os isocianatos e polióis os monômeros mais utilizados na formação destes compostos (Florentino et al, 2011). O poliuretano é um dos plásticos mais amplamente utilizados, por serem derivados do petróleo tornou-se um problema em termos de impacto ambiental e sustentabilidade (LEE et al., 2009).

A maioria dos polióis que são utilizados para sintetizar os materiais poliuretanos são derivados do petróleo, o que em termos ambientais acarretam danos negativos ao ambiente? completar, logo a sintetização deste material através de óleos vegetais ganhou força no mercado, visto que estes óleos apresentam uma boa disponibilidade no ambiente (Mathew et al, 2017) oferecendo menor dano a natureza.

Neste cenário a produção de biopolímeros tem recebido grande interesse dos pesquisadores, onde o poliuretano derivado do óleo de mamona pode ser utilizado como matriz para compósitos reforçados com fibras vegetais (Florentino et al, 2011). De acordo com Villar (1993) os poliuretanos derivados do óleo de mamona começaram a ser desenvolvidos na década de 40, o óleo é extraído da semente da mamona "*ricinus communis*", uma planta bastante presente no Brasil.

A reação de polimerização do poliuretano derivado do óleo de mamona acontece quando há a reação de um composto com dois ou mais isocianatos com um polioliol, exemplificado na Figura 3 (Silvestre, 2001).

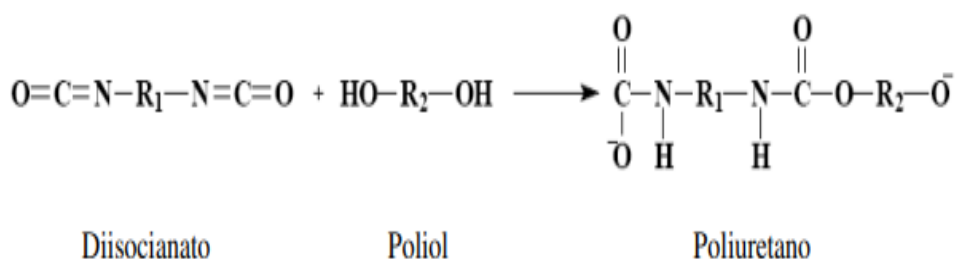


Figura 3 – Esquema de reação onde ocorre a obtenção do poliuretano derivado do óleo de mamona ( SILVESTRE, 2001).



### 3.3 Celulose

A celulose ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub> é o polímero natural mais abundante disponível na natureza e pode ser considerado um dos mais antigos, com uma grande quantidade de aplicações na indústria ao longo do tempo, seja em indústria têxtil, de papel, plástico, entre outros (HON, 1994). É um polímero linear formado por unidades de D-anidroglicose que se ligam entre si por ligações β – glicosídicas envolvendo os carbonos 1 e 4 (KATARIINA, 2022).

A estrutura química da celulose (Figura 4) é formada por três grupos hidroxilas (OH). Desses grupos, dois fazem ligações de hidrogênio no interior das macromoléculas de celulose (ligações intramoleculares) e o restante realiza ligação com outras moléculas (ligações intermoleculares) (MWAIKAMBO; ANSELL, 2002).

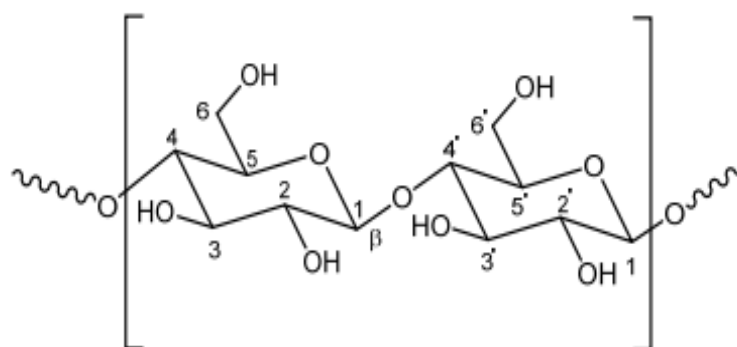


Figura 4 – Esquema de uma Celobiose, parte da estrutura química da celulose (Mesquita et al., 2010).

A celulose é um polímero que possui uma estrutura semi-cristalina com áreas de alta organização, chamadas de regiões cristalinas e áreas sem organização, chamadas de regiões amorfas (JOHN MAYA, 2007). Das regiões cristalinas obtemos os nanocristais.

### 3.4 Nanocristais

Nanocelulose é um termo comum utilizado para descrever materiais de celulose nano e microestruturados, no geral estes diferentes tipos de nanomateriais de celulose são classificados como nanofibrilas de celulose (CNF), celulose bacteriana (BC) e nanocristais de celulose (CNC) (KATARIINA, 2022). As

nanoestruturas de celulose são geralmente obtidas por meio de hidrólise ácida e processamento (MICHELIN et al., 2020).

Os nanocristais de celulose são partículas nanométricas similares ao formato de agulha que são extraídos da celulose (Figura 5), com dimensões igual ou inferior a 100 nm, sendo partículas altamente cristalinas (Henrique, 2013).

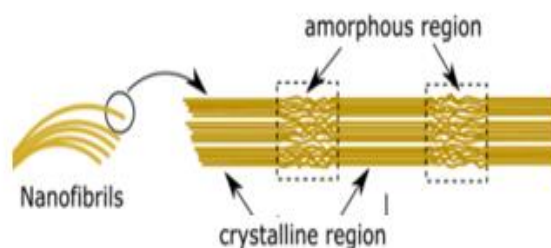


Figura 5 - Esquema da dispersão das regiões cristalinas na celulose de onde são obtidos os nanocristais. Fonte: Adaptado de (Michelin et al., 2020).

A extração dos nanocristais é realizada geralmente através do processo de hidrólise ácida, na maioria das vezes com ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), onde o ácido corrói as regiões amorfas presentes nas microfibrilas de celulose permanecendo apenas as regiões cristalinas (Figura 6). Os nanocristais obtidos através deste formato de hidrólise sofrem alterações químicas em suas superfícies, tal modificação favorece a dispersão dos nanocristais, favorecendo até mesmo suspensões mais estáveis (DUFRESNE E BELGACEM, 2013).

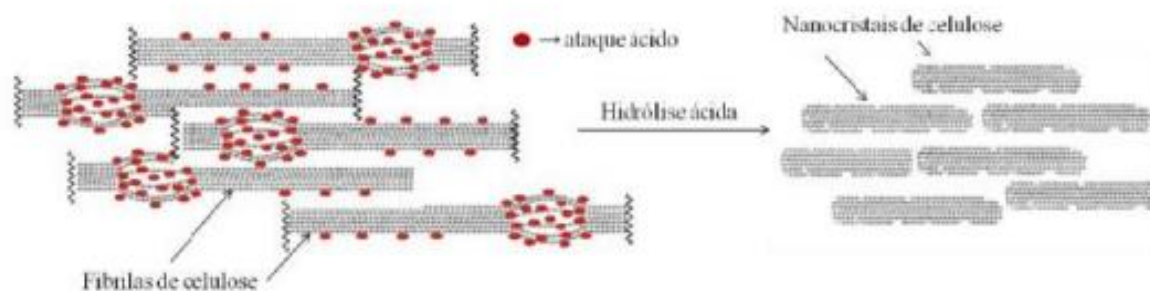


Figura 6 - Esquema de hidrólise ácida para obtenção dos nanocristais de celulose (Habib et al, 2010).

As partículas de CNC possuem como característica a rigidez, o que os fazem receber o nome “nanocristais”. Este material possui promissores resultados na aplicação industrial devido as vantagens que oferece em relação a outros materiais, como a não necessidade de ser sintetizado, ser encontrado em fontes lignocelulósicas, logo presente em abundância na natureza (DE JESUS SILVA; D’ALMEIDA, 2009). Não tem desvantagens?

### **3.5 Nanocristais de celulose aplicados a compósitos**

Os nanocristais de celulose (CNC) por apresentarem uma estrutura ordenada confere diversos benefícios ao material quando aplicado como reforço, além dos ganhos nas propriedades mecânicas, os CNCs oferecem melhorias em aplicações elétricas, ópticas, condutivas, entre outros (Samir et al, 2005). Quando se pensa em identificar a influência do material CNC em composições poliméricas ) há potencial e a finalidade é de agregar melhores condições às propriedades da matriz polimérica trabalhada, destacando nas propriedades mecânicas (DE JESUS SILVA; D’ALMEIDA, 2009).

Um dos desafios da aplicação dos nanocristais em compósitos se dá ao trabalhar com uma matriz hidrofóbica, visto que, segundo Araki et al. (1998) após a hidrólise, os nanocristais são obtidos em suspensão. Porém para solucionar este desafio, geralmente após a hidrólise ocorre uma lavagem e centrifugação, neutralização da suspensão por diálise, e com isso os nanocristais são dispersos e filtrados da suspensão.

Silva et al. (2009) em seu trabalho intitulado “Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos” concluíram que a utilização de nanocristais de celulose como nanoreforço em compósitos gera grande interesse, levando em consideração que são materiais que podem ser encontrados em várias matérias-primas pelo mundo. Os autores ainda destacam que a dificuldade nesta incorporação de nanocristais de celulose em compósitos é a aglomeração de partículas em concentrações superiores a 10% em massa de CNC, devido à baixa compatibilidade das matrizes poliméricas com a celulose.

Ao incorporar nanocristais de celulose na matriz de poliéster insaturado (MARADINI et al., 2020) concluíram que houve melhorias de grande relevância, tanto nas propriedades mecânicas de flexão quanto no comportamento térmico e na absorção de água dos compósitos.

(ASADI et al., 2016) em seu trabalho onde adicionou nanocristais de celulose em reforço a matriz epóxi, concluiu que uma pequena quantidade de CNC já resulta em melhorias nas propriedades mecânicas dos compósitos. Os autores ainda relatam que ao introduzir 0,9% em peso de nanocristais obteve melhorias em diversas propriedades, entre elas o aumento de 30% na resistência a tração e 33% na resistência a flexão, nesta mesma proporção não houve alteração na absorção de energia de impacto dos compósitos gerados.

## 4. METODOLOGIA

Neste trabalho foram estudados biocompósitos produzidos através da polimerização do poliuretano de óleo de mamona reforçado com nanocristais de celulose (CNC).

### 4.1 Produção dos compósitos

Para retirada da água, a suspensão de CNC foi misturada em um dos componentes do poliuretano em um béquer e levado a uma chapa aquecedora com um misturador mecânico, e com o auxílio do termômetro teve a temperatura controlada em  $\pm 103^{\circ}\text{C}$  que é o ponto de ebulição da água, assim a água estaria sendo retirada e os nanocristais se concentrando no componente. O processo se manteve até que a temperatura ultrapassou a marca de  $103^{\circ}\text{C}$ , que nos confere a informação de que não há mais água na mistura, restando apenas os nanocristais concentrados no componente do poliuretano.

Foram produzidos um total de 20 corpos de prova, divididos em quatro grupos com cinco amostras, cada grupo continha um percentual de nanocristais de celulose como material de reforço, sendo respectivamente: 0, 1, 2 e 3% em proporção de massa. O processo de produção ocorreu através da polimerização da resina de poliuretano vegetal juntamente com os nanocristais que foram incorporados ao componente B, logo após moldadas em formas de silicone apropriadas para a produção de corpos de prova de tração, segundo a ASTM D30-39 (ASTM, 2015). Depois de moldados, com a resina ainda líquida as formas foram levadas a um reator de ar comprimido sob pressão de 90KPa, onde permaneceram por três dias. Após saírem do reator, as amostras permaneceram em descanso para completar seu ciclo de cura por 15 dias. O esquema de produção dos compósitos está representado na Figura 7.

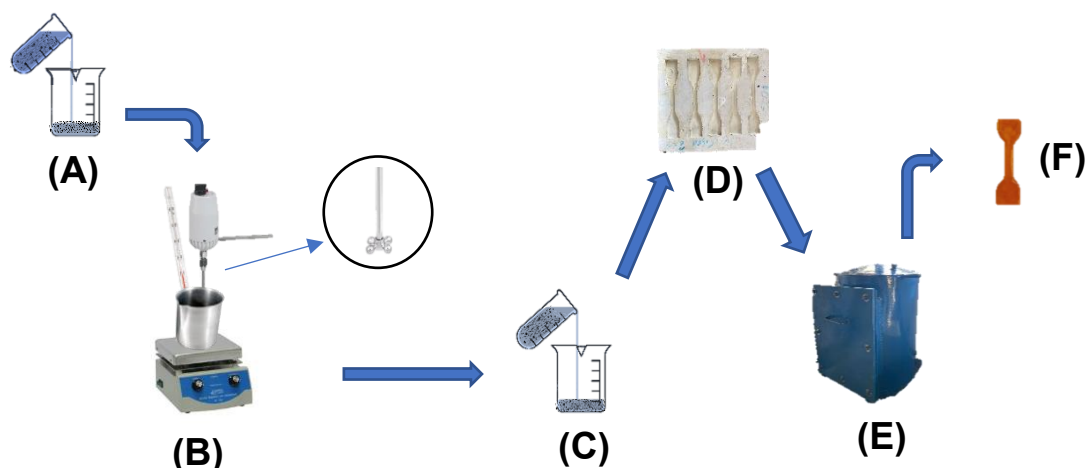


Figura 7 - Nanocristais em suspensão adicionados ao componente B (A). Mistura levada à uma chapa de aquecimento com um misturador elétrico e termômetro, controlando a temperatura para retirada da água pelo processo de ebulição (B). Nanocristais imersos no componente B sendo adicionado ao componente A para início da polimerização (C). Formas onde foram moldados os corpos de prova (D). Reator de ar comprimido (E) compósito após finalizado (F).

#### 4.2 Caracterização mecânica (Tração)

Os corpos de prova dos compósitos foram confeccionados de acordo com as especificações da norma ASTM D30-39 (ASTM, 2015) para teste de tração. Após a cura completa dos compósitos produzidos, 18 dias, os corpos de prova foram ensaiados pela máquina Oswaldo Filizola modelo AME-2kN (Figura 8-A), de acordo com a norma ASTM D30-39 (ASTM, 2015), com espessura de 6mm e dimensões especificadas na Figura 8-B.

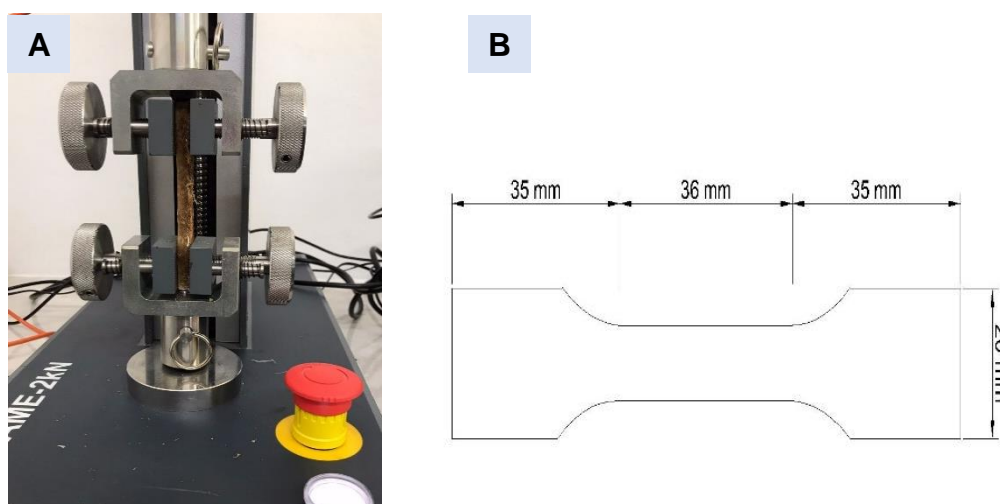


Figura 8 – Garra de tração da máquina (A), dimensão dos corpos de prova em mm (B).

### **4.3 Difração de raio-x (DRX)**

Os compósitos foram triturados em um moinho de facas e seguiram para análise de cristalinidade (DRX). Para chegar aos valores de cristalinidade do material, foram realizadas análises em um Difratorômetro de Raios X modelo Rigaku MiniFlex 600. As leituras das amostras ocorreram no intervalo de  $2\theta$  a  $5^\circ$  e  $2\theta_{final}$  a  $70^\circ$  com passo de  $0,05^\circ$  e taxa de varredura de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ . Os principais picos cristalinos foram identificados pelo software Match3!

### **4.4 Microscopia eletrônica de varredura**

Uma pequena parte dos compósitos rompidos foram direcionados para microscopia eletrônica de varredura (MEV), da marca JEOL, modelo JSM-IT200. Esta análise forneceu imagens da morfologia dos compósitos no local onde ocorreu a fratura, possibilitando se obter conclusões acerca da interface matriz x reforço. Qual a aproximação usada? Colocar aqui ou na figura.

### **4.5 Caracterização térmica**

O comportamento de degradação térmica dos compósitos produzidos foi avaliado pela técnica de Análise Termogravimétrica – TGA. As leituras foram obtidas pelo Analisador Termogravimétrico LabSys Evo na faixa de temperatura de  $23^\circ\text{C}$  a  $700^\circ\text{C}$  com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ .

### **4.6 Absorção de água**

Utilizando as recomendações da ASTM D570 (ASTM, 2018). Foram destinados para esta análise 4 amostras de corpos de prova para cada proporção de reforço. As amostras foram submersas em água destilada por duas semanas, e após este período foi possível concluir se o compósito apresentou capacidade de absorver água, através do ganho de massa. Seguiu alguma norma?

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Propriedades mecânicas

Na Figura 9 estão destacadas as curvas de tensão x deformação dos compósitos após submetidos ao teste de tração (9-A), e são evidenciados os resultados obtidos acerca da tensão máxima dos compósitos produzidos após submetidos ao teste de tração nas diferentes concentrações de CNC (9-B), é possível notar que os compósitos tiveram um aumento na resistência a tração com a incorporação dos nanocristais (CNC). Os compósitos que foram produzidos com a proporção de 02% de nanocristais apresentaram a melhor resistência a tração, ou seja, foi o compósito que exigiu maior tensão para ser rompido. O compósito de poliuretano vegetal reforçado com 02% obteve um aumento de aproximadamente 350% em relação ao poliuretano puro, um aumento esperado já que segundo (A. SAMIR, ALLOIN F., 2005) a estrutura extremamente ordenada dos nanocristais de celulose produzem mudanças significativas em algumas propriedades do material, reiterando que a resistência a tração dos nanocristais tem se apresentado superior a reforços comumente utilizados na atualidade.

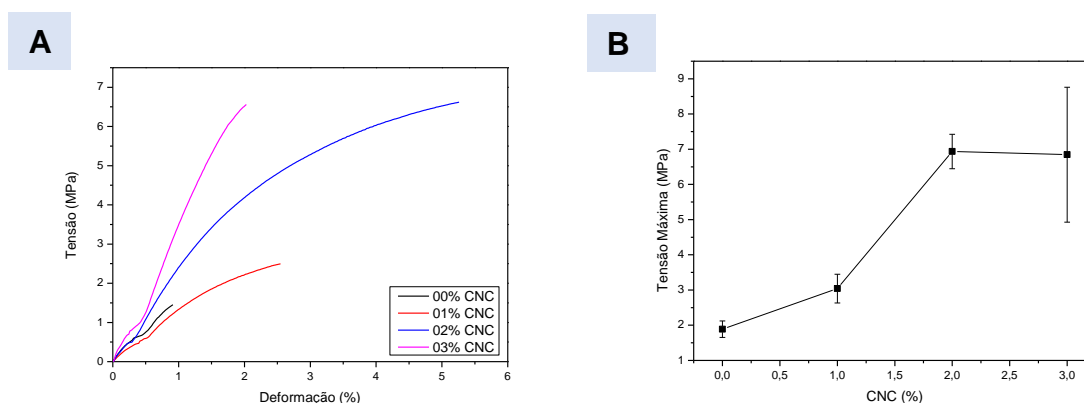


Figura 9 - Gráfico tensão x deformação dos compósitos com as curvas correspondentes as diferentes proporções de nanocristais aplicado (A). Tensão máxima média dos compósitos por proporção de reforço (B).

As Tabelas 1 e 2 apresentam os dados estatísticos referentes ao teste ANOVA e Tukey a partir dos dados obtidos para tensão máxima. Analisando a Tabela 2, em relação a tensão máxima conclui-se que os compósitos reforçados com 02 e 03% em proporção de nanocristais de celulose se diferenciam estatisticamente de todos os compósitos, porém não há diferença significativa entre eles.



Tabela 1 - Análise de variância da tensão máxima média obtida para os compósitos de matriz de poliuretano vegetal reforçado com CNC em proporções de 0 a 3%.

Causas de variação	Soma de quadrados	DF	Quadrado médio	F (Calc.)	F Crítico
Tratamentos	101,257	3	33,7522	26,15	2,09E-06
Resíduos	20,6511	16	1,29069		
Total	121,908	19			

Fonte: O autor.

Tabela 2 - Resultados obtidos a partir do teste Tukey entre os valores médios de tensão máxima para os compósitos de matriz de poliuretano vegetal reforçado com CNC em proporções de 0 a 3%.

Proporção de CNC (%)	0	1	2	3
0	-	0,4039	1,56E-05	1,95E-05
1	2,269	-	0,0002995	0,0003823
2	9,933	7,664	-	0,9993
3	9,756	7,487	0,1772	-

Fonte: O autor.

Na Figura 10 estão sendo apresentados os dados obtidos acerca do módulo de elasticidade dos compósitos produzidos, ou seja, a capacidade do material formado de acordo com a quantidade de reforço aplicado resistir a deformação, uma medida de rigidez.

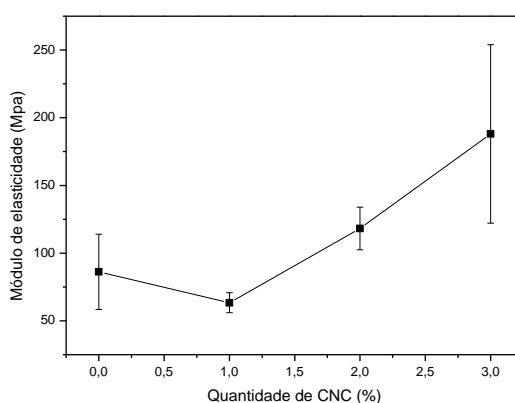


Figura 10 - Relação do aumento do módulo de elasticidade médio de acordo com a quantidade de nanocristais incorporados.

A incorporação de nanocristais de celulose resultou inicialmente na diminuição desta propriedade com uma queda aproximada de 26% da matriz sem reforço para o compósito reforçado com 01% de nanocristais, porém com o aumento da proporção de reforço para 02 e 03% houve o aumento do módulo de elasticidade do material, tornando-o mais rígido. Apesar da queda desta propriedade na proporção de 01% de reforço, o aumento foi de cerca de 37% entre a matriz de poliuretano puro e o compósito com 02% de reforço, e mais significativo ainda foi o aumento entre a

matriz pura e reforçada com 03% de nanocristais, apresentando um ganho de aproximadamente 118%, um aumento significativo e esperado, uma vez que o módulo de elasticidade é uma medida de rigidez e segundo (DE JESUS SILVA; D'ALMEIDA, 2009) os nanocristais possuem a rigidez como uma de suas características principais.

As Tabelas 3 e 4 apresentam os dados estatísticos referentes ao teste ANOVA e Tukey quanto a % dos resultados de módulo de elasticidade. Analisando a tabela 4, conclui-se que os compósitos reforçados com 03% em proporção de nanocristais de celulose apresentam diferenças significativas em relação a todos os compósitos. Não há diferença significativa entre as outras proporções de reforço.

*Tabela 3 - Análise de variância do módulo de elasticidade médio obtido para os compósitos de matriz de poliuretano vegetal reforçado com CNC em proporções de 0 a 3%.*

<b>Causas de variação</b>	<b>Soma de quadrados</b>	<b>DF</b>	<b>Quadrado médio</b>	<b>F (Calc.)</b>	<b>F Crítico</b>
Tratamentos	44198,9	3	14733	10,88	0,00039
Resíduos	21669,2	16	1354,32		
Total	65868,1	19			

Fonte: O autor.

*Tabela 4 - Resultados obtidos a partir do teste Tukey entre os valores médios de tensão máxima para os compósitos de matriz de poliuretano vegetal reforçado com CNC em proporções de 0 a 3%.*

<b>Proporção de CNC (%)</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
<b>0</b>	-	0,7608	0,5312	0,00239
<b>1</b>	1,39	-	0,1259	0,0003373
<b>2</b>	1,946	3,336	-	0,03829
<b>3</b>	6,187	7,578	4,241	-

Fonte: O autor.

Estão demonstrados na figura 11 os dados obtidos acerca da tenacidade do material estudado, que representa a capacidade do material de absorver energia até que ocorra sua ruptura. Esta propriedade aumentou com a incorporação do reforço, sendo esse aumento mais significativo no compósito reforçado na proporção de 02% de nanocristais, apresentando um aumento de aproximados 470% em relação a matriz de poliuretano sem reforço.

Com a proporção de reforço de 01 e 03% de nanocristais, os compósitos apresentaram um crescimento de aproximadamente 58 e 60% respectivamente.

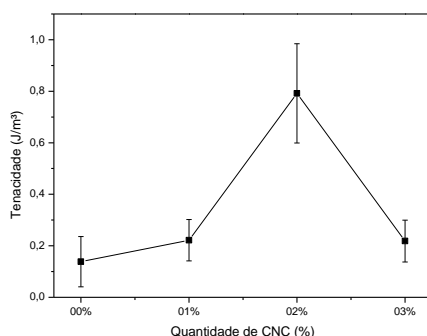


Figura 11 - Relação do aumento do módulo de tenacidade médio de acordo com a quantidade de nanocristais incorporados.

As tabelas 5 e 6 apresentam os dados estatísticos referentes ao teste ANOVA e Tukey a partir dos dados obtidos para módulo de tenacidade. Analisando a tabela 6, conclui-se que os compósitos reforçados com 02% em proporção de nanocristais de celulose apresentam diferença significativa em relação a todos os compósitos. Não há diferença significativa entre as outras proporções de reforço.

Tabela 5 - Análise de variância do módulo de tenacidade médio obtido para os compósitos de matriz de poliuretano vegetal reforçado com CNC em proporções de 0 a 3%.

Causas de variação	Soma de quadrados	DF	Quadrado médio	F (Calc.)	F Crítico
Tratamentos	1,36773	3	4,56E-01	30,57	7,37E-07
Resíduos	0,238607	16	0,0149129		
Total	1,60634	19			

Fonte: O autor.

Tabela 6 - Resultados obtidos a partir do teste Tukey entre os valores médios de tensão máxima para os compósitos de matriz de poliuretano vegetal reforçado com CNC em proporções de 0 a 3%.

Proporção de CNC (%)	0	1	2	3
0	-	0,7064	1,47E-06	0,7292
1	1,527	-	8,45E-06	1
2	11,97	10,44	-	7,90E-06
3	1,471	0,05618	10,5	-

Fonte: O autor.

## 5.2 Difração de raio X

Na Figura 12 está exibido o difratograma dos compósitos produzidos, onde é perceptível a presença de um pico bem definido. Segundo Caliman (2011) a difração de raio-x possibilita a obtenção de algumas informações acerca do material analisado, como as fases presentes, cristalinidade e parâmetros de rede.

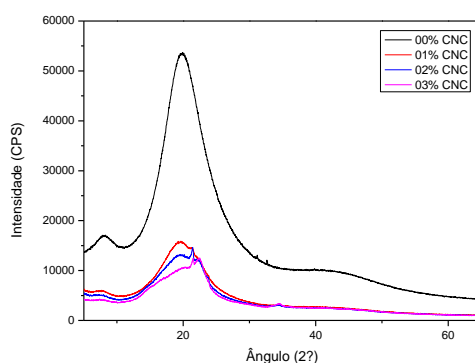


Figura 12 - Difratoograma de raio x dos compósitos em diferentes concentrações de CNC.

Foi possível identificar a influência dos nanocristais na cristalinidade do material produzido, apresentado na Figura 13, a inserção de nanocristais influenciou no aumento da cristalinidade do compósito, o aumento ocorreu para todas as proporções de reforço quando comparadas a matriz de poliuretano pura. O compósito com proporção de 02% de reforço obteve o maior grau de cristalinidade, com um aumento de aproximadamente 62% em relação a matriz sem reforço.

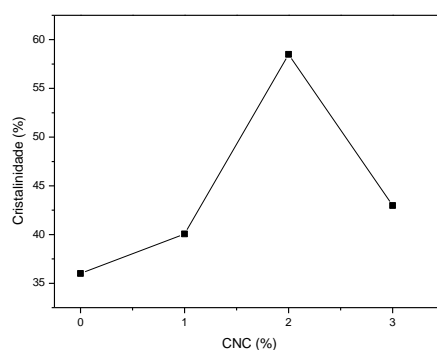


Figura 13 - Relação do aumento do grau de cristalinidade de acordo com a quantidade de nanocristais incorporados.

É nítida a queda no índice de cristalinidade do compósito reforçado com 03% de nanocristais em relação ao compósito com proporção de 02%, porém (MARADINI et al., 2020) obtiveram este mesmo resultado em seu trabalho, onde aplicou nanocristais de celulose em proporções de 01, 02 e 03% na matriz de poliéster. Os autores relatam

que a adição de 03% de nanocristais pode ter levado a uma aglomeração excessiva do reforço o que gerou vazios e potencialmente defeitos no compósito, afetando seu índice de cristalinidade.

### 5.3 Caracterização térmica (TGA)

Avaliar as propriedades de degradação dos compósitos possui grande importância, principalmente a estabilidade térmica do material de reforço, avaliando a sua capacidade de suportar temperaturas de processamento (M.M. KABIR, H. WANG, K.T. LAU, 2012). Nos gráficos apresentados nas figuras 14 e 15 estão exibidos os resultados obtidos após a caracterização térmica dos compósitos produzidos, pelo método de análise termogravimétrica – TGA.

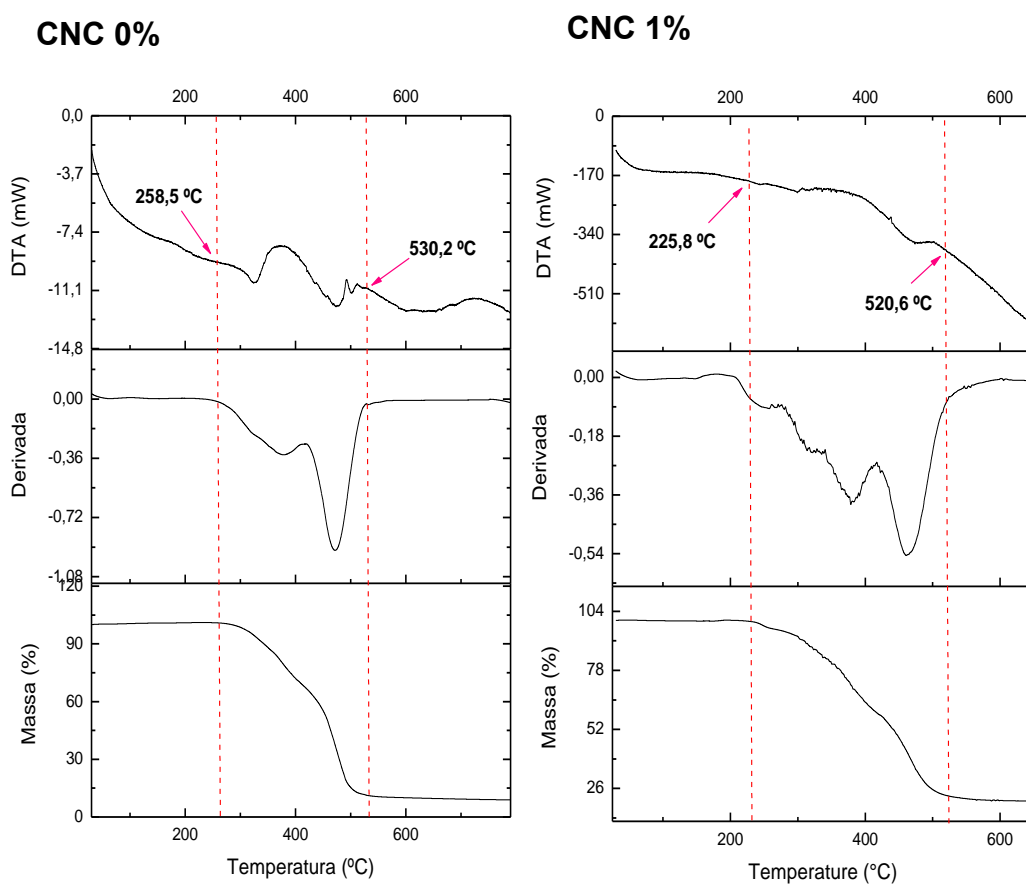


Figura 14 - Termograma individual para a matriz com proporções 0 e 1% de nanocristais.

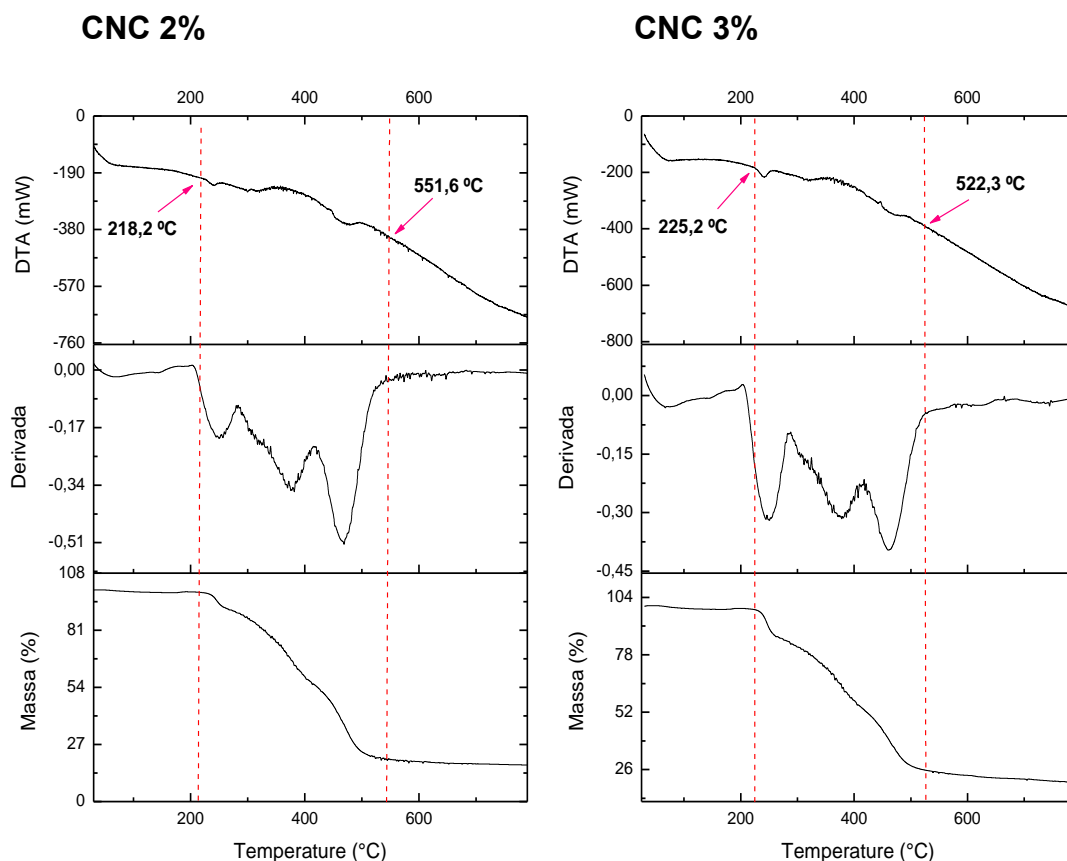


Figura 15 - Termograma individual para a matriz com proporções 2 e 3% de nanocristais.

Analisando os termogramas é observado que há alterações no comportamento térmico do material com a inserção de nanocristais. A matriz de poliuretano vegetal puro iniciou sua degradação na temperatura de 258°C, uma temperatura superior à de degradação obtidos para os compósitos reforçados, logo é possível concluir que os nanocristais iniciaram sua degradação térmica numa temperatura inferior ao PU. Os compósitos produzidos com CNC iniciaram sua degradação aproximadamente 30°C antes da matriz sem reforço.

Na Figura 16 estão dispostas as curvas de perda de massa em função da temperatura, onde é possível ver com mais clareza a interferência dos nanocristais no material pela sobreposição das curvas.

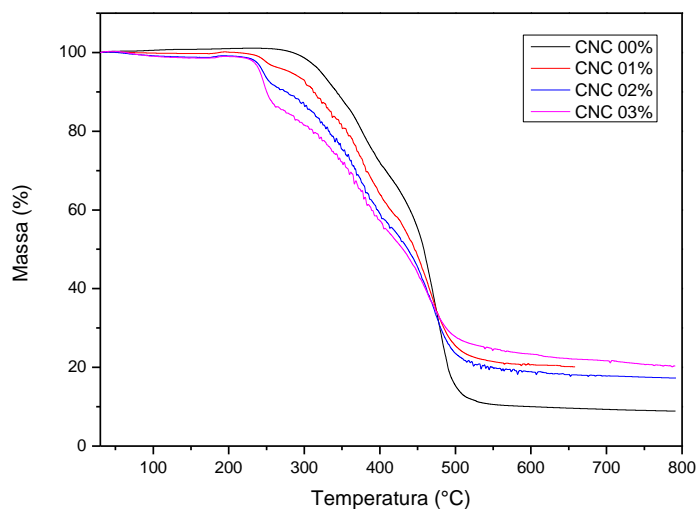


Figura 16 - Termograma comparativo da perda de massa entre os compósitos produzidos com as diferentes concentrações de CNC.

Houve variação na perda de massa de acordo com a quantidade de reforço aplicado, a matriz de poliuretano vegetal sem reforço necessitou de uma maior temperatura para iniciar sua degradação em relação a matriz reforçada com CNC. A matriz sem reforço também atingiu níveis maiores de degradação em relação ao material reforçado, apresentando apenas 11% de sua massa inicial ao fim da degradação, enquanto os compósitos reforçados ficaram com a massa final na faixa de 19 a 25%.

Os compósitos reforçados com nanocristais apresentaram curvas similares, com variações menores entre eles, sendo o compósito reforçado com 03% em proporção de nanocristais o que apresentou menor perda percentual de massa no final do processo de degradação térmica, restando 25,5% em porcentagem de massa ao fim da degradação. Os compósitos com proporção de 01 e 02% de nanocristais ao fim da degradação mantiveram respectivamente 21,7 e 19,62% de massa.

#### 5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 17 estão exibidas as micrografias das regiões onde ocorreu a fratura dos compósitos após o teste de tração, realizadas através da microscopia eletrônica de varredura - MEV. Esta técnica de imagem é a mais utilizada para o estudo de fraturas ocorridas em compósitos reforçados com fibras, sejam elas longas

ou curtas (RAZERA, 2006). Observando as imagens é possível notar visualmente diferenças que ocorreram na morfologia do material com a incorporação do reforço. São observadas as deformações da superfície ocorridas por consequência da fratura, logo temos uma superfície com bastante irregularidades.

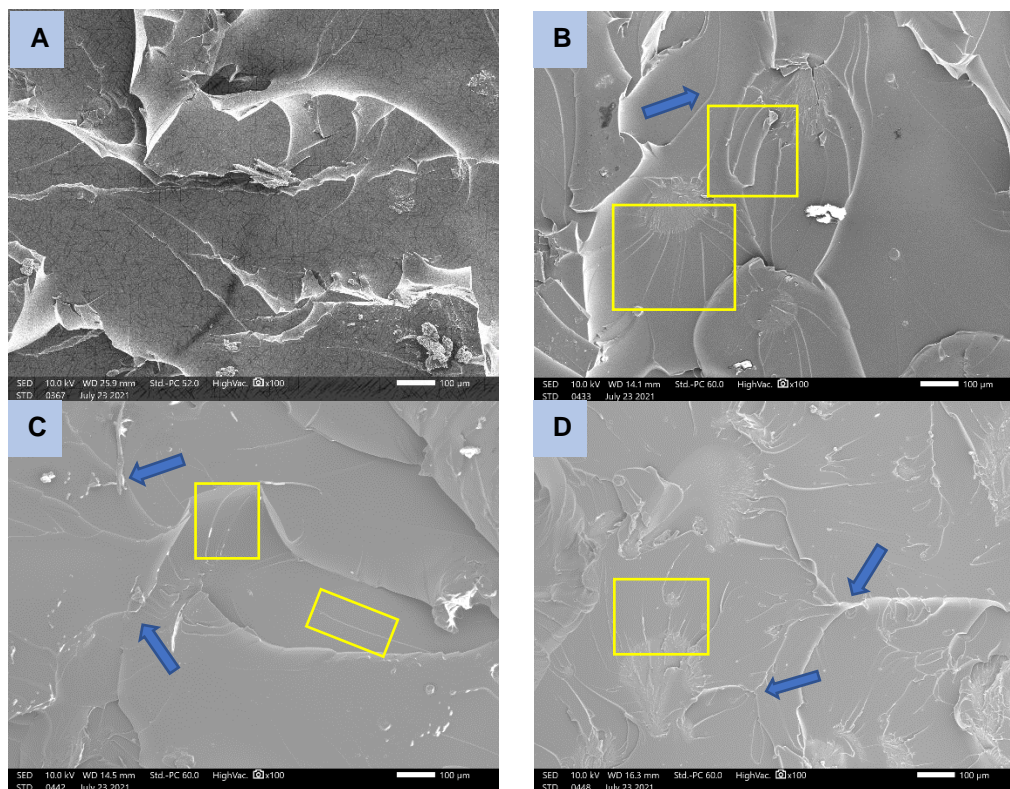


Figura 17 - Microscopia eletrônica de varredura da matriz de poliuretano vegetal puro (A). Matriz com 01% de reforço (B). Matriz com 02% de reforço (C). Matriz com 03% reforço (D).

Nas micrografias estão destacados em amarelo trincas que passam o aspecto característico de fraturas frágeis. Sendo os nanocristais partículas frágeis, supõe-se que a sua incorporação causou estes tipos de trincas características.

Em azul estão evidenciados pontos em que a trinca muda de direção, o que é um forte indício de que seja um ponto de maior resistência no local do desvio, sugerindo que os nanocristais inseridos estão interferindo nas propriedades mecânicas do material, o que se justifica com os resultados encontrados e descritos na caracterização mecânica do material produzido.

## 5.5 Absorção de água

Na figura 18 é possível ver a influência dos nanocristais de celulose na absorção de água dos compósitos. Os nanocristais são partículas celulósicas, logo



apresentam caráter hidrofílico e de sensibilidade a água, porém pela organização de suas cadeias e a ausência de regiões amorfas, devem possuir uma hidrofobicidade baixa. Referências. Em contrapartida a matriz de poliuretano vegetal é hidrofóbica, ou seja, não realiza interação com as moléculas de água.

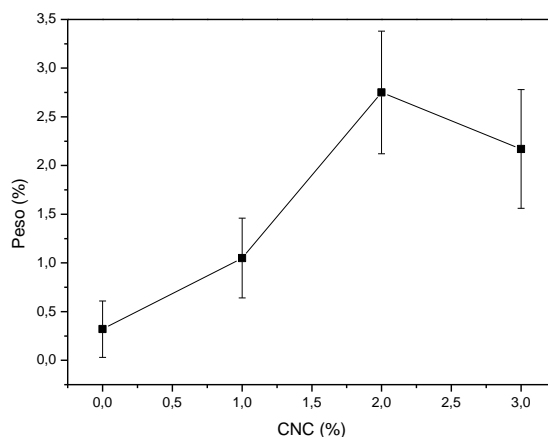


Figura 18 - Variação média do peso dos compósitos em relação a umidade.

O compósito sem reforço apresentou pouca ou quase nenhuma variação em relação a umidade, o que se justifica pelo fato de termos uma matriz hidrofóbica. Já os compósitos reforçados apresentaram mudanças no seu peso, o que mostra que os nanocristais influenciaram esta propriedade.

A proporção de 02% apresentou a maior variação, sendo este o compósito que absorveu maior umidade com cerca de 2,7% de ganho em peso, (MARADINI et al., 2020) chegou ao mesmo resultado avaliando absorção de água de compósitos de poliéster reforçados com as proporções de 0,1, 2 e 3% de CNC. Os compósitos reforçados com 01 e 03% apresentaram menor absorção de umidade, chegando a 1,2 e 2,3% em ganho de massa respectivamente.

As tabelas 7 e 8 apresentam os dados estatísticos referentes ao teste ANOVA e Tukey a partir dos dados obtidos para absorção de água. Analisando a tabela 8, conclui-se que os compósitos reforçados com 02% e com 03% em proporção de nanocristais de celulose apresentam diferença significativa em relação a todos os compósitos.

*Tabela 7 - Análise de variância absorção média obtido para os compósitos de matriz de poliuretano vegetal reforçado com CNC em proporções de 0 a 3%.*

<b>Causas de variação</b>	<b>Soma de quadrados</b>	<b>DF</b>	<b>Quadrado médio</b>	<b>F (Calc.)</b>	<b>F Crítico</b>
Tratamentos	14,2561	3	4,75202	18,44	8,65E-05
Resíduos	3,09188	12	0,257656		
Total	17,3479	15			

Fonte: O autor.

*Tabela 8 - Resultados obtidos a partir do teste Tukey entre os valores médios de absorção de água para os compósitos de matriz de poliuretano vegetal reforçado com CNC em proporções de 0 a 3%.*

<b>Proporção de CNC (%)</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
<b>0</b>	-	0,2342	0,0001056	0,001195
<b>1</b>	2,857	-	0,002407	0,03799
<b>2</b>	9,535	6,679	-	0,417
<b>3</b>	7,279	4,423	2,256	-

Fonte: O autor.

## 6. Conclusões

Com os resultados obtidos foi perceptível que com a incorporação de nanocristais de celulose no compósito de poliuretano vegetal obtêm-se resultados significativos quando se observa suas características mecânicas, físicas, químicas e morfológicas. Resultados estes que indicam a boa combinação da matriz de poliuretano vegetal com os nanocristais de celulose.

Na caracterização mecânica, concluiu-se que a cada quantidade de CNC incorporada, o compósito ganha resistência a tração e maiores valores de módulo de elasticidade e tenacidade. Com exceção do módulo de elasticidade em que o compósito reforçado com 03% obteve melhor desempenho, os outros resultados da caracterização mecânica evidenciaram o compósito com 02% de reforço como melhor opção, apresentando os resultados mais significativos.

A inserção de nanocristais influenciou no índice de cristalinidade do material, onde obteve aumento em todas as proporções, sendo o compósito reforçado com 02% o que apresentou maior cristalinidade. Houve uma queda na cristalinidade do compósito entre 02 e 03% de CNC, mas em todos os compósitos a cristalinidade foi superior a matriz pura.

Já na caracterização térmica, os compósitos apresentaram uma menor temperatura de início de degradação em relação a matriz sem reforço, porém a matriz apresentou maior degradação total avaliado pela perda de massa restando apenas 11% de sua massa inicial ao fim da degradação.

Analisando as micrografias dos compósitos através da microscopia eletrônica de varredura, foi possível notar algumas trincas com aspecto de fraturas frágeis nos materiais onde foram incorporados os nanocristais, e algumas destas trincas mudavam de direção em alguns pontos, o que possibilita concluir que a causa destes desvios possa ser por ação dos nanocristais na resistência dos compósitos, o que se justifica com os resultados obtidos na caracterização mecânica.

Avaliando a absorção de água dos compósitos, concluiu-se que a matriz hidrofóbica não obteve variação significativa em seu peso após submerso em água durante uma semana, porém com a adição dos nanocristais que são partículas celulósicas, os compósitos apresentaram uma variação maior em seu peso depois de

submersos. Com isso foi possível concluir que a adição de nanocristais na matriz de poliuretano vegetal culminou no aumento da capacidade de absorção de água. Os compósitos reforçados com 02% apresentaram a maior capacidade de absorção, com um aumento médio de 2,7% em seu peso. Os compósitos reforçados com 01 e 03% apresentaram respectivamente 1,2 e 2,3% de aumento em sua massa após submersos durante uma semana.

## 7. REFERÊNCIAS

- A. SAMIR, ALLOIN F., Dufresne A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their applicationa in nanocomposite field. **Biomacromolecules**, 2005.
- MATHEW et al., Influence of structure-property relationship on the optical, thermal and mechanical properties of castoroil based transparent polyurethane for catheter applications. **Macromolecular Science, part A: Pure and applied chemistry**, 2017.
- Henrique et al., Valorization of an agro-industrial waste, mango seed, by the extraction and characterization of its cellulose nanocrystals. **Environmental management**, 2013.
- ASADI, Amir et al. Introducing cellulose nanocrystals in sheet molding compounds (SMC). **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 88, p. 206–215, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.05.033>>.
- BORGES, Jaques Costeau da Silva. **Compósito de poliuretano e vermiculita para isolação térmica**. 2009. 2009.
- CALLISTER, Willian. **Ciência e engenharia dos materiais: Uma introdução**. [S.l.: s.n.], 2011.
- DE JESUS SILVA, Deusanilde; D'ALMEIDA, Maria Luiza Otero. Nanocristais de celulose. **O Papel (Brazil)**, v. 70, n. 7, p. 34–52, 2009.
- FARUK, Omar et al. **Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010. Progress in Polymer Science**. [S.l.]: Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003>>. , 2012
- FOWLER, Paul A; HUGHES, J Mark. Reveja Biocompósitos : tecnologia , credenciais ambientais e forças de mercado. **revista da ciência da alimentação e agricultura**, v. 1789, p. 1781–1789, 2006.
- HON, David N.S. Cellulose: a random walk along its historical path. **Cellulose**, v. 1, n. 1, p. 1–25, 1994.
- JOHN MAYA, Thomas Sabu. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, 2007.

KATARIINA, Solin. **Nanocellulose interactions with protein and water in advanced sensing systems**. 2022. 2022.

KATUNIN, Andrzej. Thermal fatigue of polymeric composites under repeated loading. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, 2012.

KUTZ, Myer. **Mech. Eng. Handb. Mater. Mech. Des. Third Ed.** [S.l: s.n.], 2006. v. 1.

LEE, Nari; KWON, Oh-jin; CHUN, Byoung Chul; CHO, Jae Whan. Caracterização de biocompósitos de óleo de mamona / poliuretano poliaprolactona Reforçado com fibras de cânhamo. v. 10, n. 2, p. 154–160, 2009.

\_\_\_\_\_. Characterization of Castor Oil / Polycaprolactone Polyurethane Biocomposites Reinforced with Hemp Fibers. v. 10, n. 2, p. 154–160, 2009.

M.M. KABIR, H. WANG, K.T. LAU, F. Cardona. **Chemical treatments on plant-based natural fiber reinforced polymer composites: An overview**. . [S.l: s.n.], 2012

MARADINI, Grazielle da Silva et al. Characterization of polyester nanocomposites reinforced with conifer fiber cellulose nanocrystals. **Polymers**, v. 12, n. 12, p. 1–19, 2020.

MARINELLI, Alessandra L; MONTEIRO, Marcos R; AMBRÓSIO, José D. Desenvolvimento de Compósitos Poliméricos com Fibras Vegetais Naturais da Biodiversidade : Uma Contribuição para a Sustentabilidade Amazônica. v. 18, p. 92–99, 2008.

MICHELIN, Michele et al. Nanocellulose production: Exploring the enzymatic route and residues of pulp and paper industry. **Molecules**, v. 25, n. 15, p. 1–36, 2020.

MIRACLE, Daniel B.; DONALDSON, Steven L.. Introduction to composites. In: **Composite**. Air Force Research Laboratory: Asm International, 2001.

MWAIKAMBO, Leonard Y.; ANSELL, Martin P. Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 84, n. 12, p. 2222–2234, 2002.

SILVA, Rafael et al. Aplicações de fibras lignocelulosicas na quimica de polimeros e em compositos. **Quimica Nova**, v. 32, n. 3, p. 661–671, 2009.

SILVESTRE FILHO, G.D. **Comportamento mecânico do poliuretano derivado do óleo de mamona por fibra de carbono: Contribuição para o projeto de hastes de implante de quadril.** 2001. Dissertação de mestrado – Escola de Engenharia de São Paulo, USP, São Carlos, 2011

F.T. Wallenberger, *Advanced Inorganic Fibers - Processes, Structures, Properties, Applications*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, the Netherlands, 1999

W. FLORENTINO, A. BRANDÃO, P. MILÉO, S. GOULART, D. Mulinari. **Biocompósitos de poliuretano reforçados com fibras de coco verde.** . [S.l: s.n.], 2011