



Universidade Federal de Uberlândia  
Instituto de Química  
Programa de Pós-graduação em Química



Dissertação de Mestrado

**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**

**Hudson Alves Silvério**

Uberlândia – MG

2013

**Hudson Alves Silvério**

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

**Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA.**

**Orientador: Prof. Dr. Daniel Pasquini**

Uberlândia, Fevereiro de 2013



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia  
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 168/COPGQ.

DATA: 28/02/2013

DISCENTE: Hudson Alves Silvério

MATRÍCULA: 11112QMI006

TÍTULO DO TRABALHO: 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.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

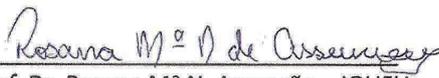
LINHA DE PESQUISA: Físico-química de Macromoléculas e Coloides

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Extração de nanocristais de celulose de resíduos agroindustriais, modificação química e utilização na produção de novos materiais com aplicações tecnológicas.

Às quatorze horas do dia vinte e oito de fevereiro do ano dois mil e treze, no Sala 104 do Bloco 1C do Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Hernane da Silva Barud, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Rosana Maria Nascimento Assunção, do Instituto de Química da UFU e Daniel Pasquini, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 01/2010/COPGQ. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(a) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em seqüência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e A provou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será O MESMO

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 17 horas e 18 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

  
Prof. Dr. Hernane da Silva Barud – UNESP

  
Prof. Dr. Rosana M<sup>a</sup> N. Assunção – IQUFU

  
Orientador(a): Prof. Dr. Daniel Pasquini – IQUFU

“As pessoas estão sempre a culpar as circunstâncias por aquilo que se tornam. Não acredito em circunstâncias. As pessoas que estão mais adiantadas neste mundo são as pessoas que se levantam e procuram as circunstâncias que desejam, e se não as encontram, criam-nas.”

(George Bernard Shaw)

“Quanto mais aumenta nosso conhecimento, mais evidente fica nossa ignorância.”

(John F. Kennedy)

Dedico essa dissertação aos meus pais ONEI e ELMA, à minha irmã ANDRESSA e à minha noiva MARA, pelas várias vezes que estas pessoas renunciaram de seus objetivos em favor dos meus, suportaram meu mau humor e por sempre acreditarem em mim. Sem o amor, o incentivo e o amparo incondicional de vocês nada disso seria possível! Obrigado, amo muito vocês.

## AGRADECIMENTOS

- A Deus, por todos os obstáculos superados nessa conquista.
- Ao Prof. Dr. Daniel Pasquini, pela oportunidade de desenvolver este projeto em seu grupo de pesquisa, confiança em mim depositada, orientação, paciência, dedicação, empenho, respeito e amizade ao longo destes dois anos.
- Aos meus pais (Onei e Elma), por todos estes anos de dedicação, pelo amor e educação, que tanto contribuíram para a formação de meu caráter.
- A minha noiva Mara e a minha irmã Andressa, pela ajuda, carinho e compreensão.
- Ao meu amigo Wilson, pela amizade, companheirismo e pelos trabalhos que realizamos em conjunto.
- A todos os colegas de laboratório, pelo convívio, paciência, boa vontade e todo apoio que me foi concedido.
- Aos Professores Dr. Guimes Rodrigues Filho e Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção, pela disponibilização da infra-estrutura, trabalhos em conjunto e apoio dado.
- Ao Dr. Hernane da Silva Barud e a professora Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção, pela participação na banca examinadora.
- Ao Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro, ao Dr. Hernane da Silva Barud, a Msc. Daniele Bueno dos Santos e ao técnico Tarek Fernandes pelas análises mecânicas e microscopias de varredura eletrônica.
- Aos demais docentes do IQUFU, que ao longo do período de graduação e pós-graduação tanto contribuíram para a minha formação.
- Aos técnicos Roni Marcos e Mayta Peixoto, pela boa vontade.
- Ao IQUFU, pelo uso de sua estrutura.
- A FAPEMIG pela bolsa de mestrado.
- Ao CNPq pelo projeto Universal 475383/2011-7.
- E a todos que de alguma forma contribuíram e/ou torceram pela concretização deste trabalho.

Aqui fica minha sincera gratidão!

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	i
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	iv
<b>LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS</b> .....	vi
<b>RESUMO</b> .....	viii
<b>ABSTRACT</b> .....	ix
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	4
2.1. Constituição das Fibras Vegetais .....	4
2.2. Celulose .....	5
2.3. Lignina .....	7
2.4. Hemiceluloses .....	9
2.5. Organização Hierárquica das Fibras Vegetais e Polimorfos da Celulose .....	9
2.6. Nanocristais de Celulose .....	15
2.7. Compósitos e Nanocompósitos .....	23
2.8. Poli (álcool vinílico) (PVA) – Sua Síntese, Propriedades Físicas, Químicas e Estruturais .....	32
2.8.1 Propriedades Térmicas do PVA .....	36
2.8.2 Aplicações do PVA .....	37
2.8.3 Nanocompósitos de PVA com Nanocristais de Celulose .....	39
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	42
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	43
4.1. Materiais .....	43
4.2. Purificação .....	43
4.3. Composição Química .....	44

4.3.1. Teor de Umidade.....	44
4.3.2. Teor de Cinzas.....	44
4.3.3. Teor de Lignina Klason Insolúvel.....	44
4.3.4. Teor de Lignina Klason Solúvel.....	45
4.3.5. Obtenção da Holocelulose.....	46
4.3.6. Teor de $\alpha$ -Celulose.....	47
4.3.7. Teor de Hemiceluloses.....	47
4.4. Extração de Nanocristais de Celulose.....	48
4.5. Análise de Birrefringência.....	48
4.6. Análise Gravimétrica.....	48
4.7. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) ...	48
4.8. Análise Elementar.....	49
4.9. Difração de Raios-X (DR-X).....	49
4.10. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).....	49
4.11. Microscopia de Força Atômica (AFM).....	49
4.12. Análise Termogravimétrica.....	50
4.13. Preparação dos filmes Nanocompósitos.....	50
4.14. Ensaio de Tração.....	50
4.15. Transmitância Óptica (Tr).....	51
4.16. Ensaio de Permeação ao Vapor de Água (PH).....	51
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>54</b>
5.1. Purificação, Composição Química e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	54
5.2. Extração de Nanocristais de Celulose e Análise Elementar.....	57
5.3. DR-X.....	59
5.4. Análises de Microscopia.....	61
5.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).....	61
5.4.2. Microscopia de Força Atômica (AFM).....	61
5.5. Análise Termogravimétrica dos Nanocristais de Celulose Obtidos.....	64
5.6. Ensaio de Tração dos Nanocompósitos Produzidos.....	67
5.7. Análise Termogravimétrica dos Nanocompósitos.....	70
5.8. Transparência e Transmitância Óptica (Tr) dos Nanocompósitos.....	71
5.9. Permeação ao Vapor de Água (PH) dos Nanocompósitos.....	74

<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	77
<b>7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	80
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	81
<b>9. ANEXOS</b> .....	103
9.1. Anexo a) Artigo Publicado .....	103

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Esquema da constituição básica dos materiais lignocelulósicos.....	4
<b>Figura 2.</b> Ciclização da D-Glucose (Projeção de Fisher) com formação de duas estruturas cíclicas de $\alpha$ -D-Glucose ou $\alpha$ -D-Glicopiranosose e $\beta$ -D-Glucose ou $\beta$ -D-Glicopiranosose (Projeções de Haworth).....	5
<b>Figura 3.</b> Estrutura molecular do polímero natural celulose e da sua unidade monomérica celobiose.....	6
<b>Figura 4.</b> Representação das ligações de hidrogênio na estrutura cristalina da celulose..	7
<b>Figura 5.</b> Estruturas esquemáticas dos alcoóis precursores das ligninas. Cumarílico (I), coniferílico (II) e sinapílico (III).....	8
<b>Figura 6.</b> Ilustração de uma possível estrutura da lignina.....	8
<b>Figura 7.</b> Estrutura molecular dos monômeros comumente encontrados nas hemiceluloses	9
<b>Figura 8.</b> Estrutura hierárquica de um tecido vegetal.....	11
<b>Figura 9.</b> Estruturas cristalinas das celulosas nativas.....	13
<b>Figura 10.</b> Estrutura cristalina da celulose I $\beta$ e II.....	14
<b>Figura 11.</b> Distinção entre celulose I $\beta$ e II a partir do padrão de ligações de hidrogênio...	15
<b>Figura 12.</b> Imagens de microscopia de transmissão eletrônica obtidas para nanocristais de celulose (NC) preparados a partir de diferentes fontes de celulose.....	16
<b>Figura 13.</b> Esquema mostrando que as regiões amorfas das fibrilas de celulose são cineticamente mais favoráveis a hidrólise ácida.....	18

<b>Figura 14.</b> Representação da inserção do grupo sulfato proveniente da hidrólise com $H_2SO_4$ na cadeia de celulose.....	19
<b>Figura 15.</b> Rota sintética para a síntese do PVA através da hidrólise alcalina do poli (acetato de vinila).....	33
<b>Figura 16.</b> Solubilidade do PVA com diferentes graus de polimerização (GP) e hidrólise em água em função da temperatura.....	35
<b>Figura 17.</b> Reação de desidratação do PVA.....	36
<b>Figura 18.</b> Formação de carbonilas terminais no PVA.....	37
<b>Figura 19.</b> Célula de pesagem (Copo de Payne) para as medidas de transporte de vapor de água.....	52
<b>Figura 20.</b> Representação teórica da variação da massa perdida ( $\Delta m$ ) em função do tempo (t) para uma amostra qualquer.....	52
<b>Figura 21.</b> Fotografias de espigas de milho; de alguns sabugos de milho; do sabugo de milho antes do tratamento de purificação (SM) e do sabugo de milho após o tratamento de purificação (SMP).....	54
<b>Figura 22.</b> Espectro de FTIR do SM, SMP e dos NC extraídos do sabugo de milho com 30 min de hidrólise ácida (NCSM <sub>30</sub> ).....	57
<b>Figura 23.</b> Suspensões coloidais dos NC extraídos do sabugo de milho (NCSM) resultantes dos três tempos de hidrólise ácida (30, 60 e 90 min).....	58
<b>Figura 24.</b> Fotografia de uma suspensão aquosa dos NCSM <sub>60</sub> observada entre dois filtros polarizadores, mostrando a formação dos domínios birrefringentes.....	59
<b>Figura 25.</b> Difractogramas obtidos para o SM, SMP, NCSM <sub>30</sub> , NCSM <sub>60</sub> e NCSM <sub>90</sub> .....	60

<b>Figura 26.</b> Imagem de SEM do SMP.....	61
<b>Figura 27.</b> Imagens de AFM dos NCSM <sub>30</sub> , NCSM <sub>60</sub> e NCSM <sub>90</sub> .....	62
<b>Figura 28.</b> Distribuição das dimensões de comprimento (L), diâmetro (D) e razão de aspecto (L/D) para NCSM <sub>30</sub> , NCSM <sub>60</sub> e NCSM <sub>90</sub> obtidas através de várias imagens de AFM.....	63
<b>Figura 29.</b> Curvas de TG para SM, SMP, NCSM <sub>30</sub> , NCSM <sub>60</sub> e NCSM <sub>90</sub> .....	65
<b>Figura 30.</b> Curvas de DTG para SM, SMP, NCSM <sub>30</sub> , NCSM <sub>60</sub> e NCSM <sub>90</sub> .....	65
<b>Figura 31.</b> Gráfico da resistência à tração máxima (RTM) dos filmes nanocompósitos produzidos.....	68
<b>Figura 32.</b> Curvas de TG para os filme de PVA puro e para os nanocompósitos com 3% e 6% (em massa) de NCSM <sub>60</sub> .....	71
<b>Figura 33.</b> Fotos do filme de PVA puro e do filme nanocompósito de PVA com 9% (em massa) de NCSM <sub>60</sub> .....	72
<b>Figura 34.</b> Transmitância óptica (Tr) em função do comprimento de onda (200 a 800 nm) dos filmes nanocompósitos de PVA com 3%, 6% e 9% (em massa) de NCSM <sub>60</sub> ...	73
<b>Figura 35.</b> Representação gráfica de $\Delta m$ em função do tempo para o filme de PVA e para os filmes nanocompósitos de PVA com 3%, 6% e 9% (em massa) de NCSM <sub>60</sub> ....	74
<b>Figura 36.</b> Representação gráfica das permeabilidades ao vapor de água (PH) dos filmes de PVA e dos filmes nanocompósitos de PVA com 3%, 6% e 9% (em massa) de NCSM <sub>60</sub> .....	75

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Principais componentes de algumas fibras naturais.....	11
<b>Tabela 2.</b> Grau de polimerização da celulose de diferentes matérias-primas.....	12
<b>Tabela 3.</b> Características geométricas de nanoestruturas obtidas de várias fontes de celulose a partir de diferentes condições de hidrólise ácida: comprimento (L), diâmetro (D), e razão de aspecto (L/D).....	21
<b>Tabela 4.</b> Valores de resistência à tração e módulo de Young de algumas cargas utilizadas como reforço em matrizes poliméricas.....	25
<b>Tabela 5.</b> Métodos de processamento, principais objetivos envolvendo nanocompósitos de biopolímeros preparados com NC não modificados e modificados.....	31
<b>Tabela 6.</b> Propriedades Gerais do PVA.....	35
<b>Tabela 7.</b> Principais constituintes do SM e do SMP.....	55
<b>Tabela 8.</b> Principais constituintes do SM encontrados na literatura básica.....	55
<b>Tabela 9.</b> Comprimento (L), diâmetro (D) e razão de aspecto (L/D) calculados a partir das imagens de AFM para os NCSM <sub>30</sub> , NCSM <sub>60</sub> e NCSM <sub>90</sub> .....	63
<b>Tabela 10.</b> Temperatura inicial do evento ( $T_{\text{Onset}}$ ), temperatura da taxa máxima de perda de massa ( $T_{\text{Max}}$ ), percentual de perda de massa (WL) e percentual de resíduo carbonizado obtidos das curvas de TG/DTG para SM, SMP, NCSM <sub>30</sub> , NCSM <sub>60</sub> e NCSM <sub>90</sub> .....	67
<b>Tabela 11.</b> Transmitâncias ópticas ( $T_r$ ) do filme de PVA puro e dos nanocompósitos de PVA com 3%, 6% e 9% (em massa) de NCSM <sub>60</sub> nos comprimentos de onda da região visível.....	73

**Tabela 12.** Valores da espessura, da área (A), de  $\Delta m/\Delta t$ , do fluxo (J) e da permeabilidade do vapor de água (PH) para os filmes testados em duplicata.....75

**LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS**

**AFM** – microscopia de força atômica

**aw** – atividade de água

**CMC** – carboximetilcelulose

**CNW** – nanocristais de microfibras de celulose

**CNXL** – nanocristais de algodão comercial

**CTs** – complexos específicos terminais

**D** – diâmetro

**DMAc/LiCl** – N,N-dimetilacetamida/cloreto de lítio

**DMTA** – análise térmica-dinâmica-mecânica

**DR-X** – difração de raios-x

**DSC** – calorimetria exploratória diferencial

**DTG** – termogravimetria derivativa

**FTIR** – espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

**GH** – grau de hidrólise

**GP** – grau de polimerização

**GS** – grau de substituição

**ICr** – índice de cristalinidade relativo

**L** – comprimento

**L/D** – razão de aspecto

**NC** – nanocristais de celulose

**NCCMC** – nanocristais de celulose microcristalina

**NCSM** – nanocristais de celulose de sabugo de milho

**NCSM<sub>30</sub>** – nanocristais de celulose de sabugo demilho obtidos com 30 minutos de hidrólise

**NCSM<sub>60</sub>** – nanocristais de celulose de sabugo demilho obtidos com 60 minutos de hidrólise

**NCSM<sub>90</sub>** – nanocristais de celulose de sabugo demilho obtidos com 90 minutos de hidrólise

**NF** – nanofibras de celulose

**PAA** – poli (ácido acrílico)

**PCL** – poli (caprolactona)

**PDDA** – poli (cloreto de dimetil dialil amônio)

- PH** – permeação ao vapor de água
- PHBV** – poli (3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato)
- PLA** – poli (ácido láctico)
- PMMA** – poli (metil metacrilato)
- PVA** – poli (álcool vinílico)
- PVAc** – poli (acetato de vinila)
- PVC** – poli (cloro de vinila)
- SEM** – microscopia eletrônica de varredura
- SM** – sabugo de milho (antes do tratamento de purificação)
- SMP** – sabugo de milho purificado (depois do tratamento de purificação)
- RTM** – resistência à tração máxima
- TAPPI** – technical Association of the Pulp and Paper Industry
- TEM** – microscopia de transmissão eletrônica
- TG** – termogravimetria
- TPS** – amido termoplástico
- T<sub>c</sub>** – temperatura de cristalização
- T<sub>g</sub>** – temperatura de transição vítrea
- T<sub>m</sub>** – temperatura de fusão
- T<sub>max</sub>** – temperatura máxima de perda de massa
- T<sub>onset</sub>** – temperatura inicial de degradação térmica
- Tr** – transmitância óptica
- u.a.** – unidades arbitrárias
- WL** – percentual de perda de massa

## RESUMO

O sabugo de milho (SM) é um resíduo agro-industrial disponível em grandes quantidades no Brasil que pode ser usado em aplicações mais nobres que não seja basicamente servir como ração animal. Este estudo avalia o uso de SM como fonte de celulose para a obtenção de nanocristais de celulose (NC) por hidrólise ácida, a fim de se obter um material adequado para ser agente de reforço no fábriço de nanocompósitos. As hidrólises foram realizadas a 45 °C durante 30, 60 e 90 min, utilizando 15 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (9,17 M) para cada grama de fibra. Os nanocristais de celulose obtidos do sabugo de milho (NCSM) foram caracterizados quanto ao índice de cristalinidade (ICr), morfologia e estabilidade térmica; e a sua capacidade de reforço foi avaliada quanto à resistência à tração máxima (RTM), temperatura inicial de degradação térmica (T<sub>onset</sub>), transparência, transmitância óptica (Tr) e permeabilidade a água (PH) usando o poli(álcool vinílico) (PVA) como matriz polimérica. Os NCSM obtidos com 60 min de hidrólise (NCSM<sub>60</sub>) melhoraram a RTM dos nanocompósitos de PVA/NCSM em 140,2% quando apenas 9% (m/m) das nanopartículas foram incorporadas. A adição dos NCSM<sub>60</sub> na matriz melhorou a T<sub>onset</sub> dos nanocompósitos testados, sendo que o filme de PVA carregado com 6% (m/m) dos NCSM<sub>60</sub> mostrou uma T<sub>onset</sub> de 242 °C. Os resultados de (Tr) dos filmes na região do espectro ultravioleta-visível mostraram ótimas Tr na região visível, mantendo a transparência praticamente igual à do filme de PVA puro. Os nanocompósitos com 3%, 6% e 9% de carga apresentaram crescente melhoria na redução à PH de 6,93%, 19,97% e 28,73%, respectivamente, e isto pode ser um indício de que os NCSM<sub>60</sub> estavam bem dispersos e aderidos na matriz. Os NCSM<sub>60</sub> apresentaram formato acicular, elevada cristalinidade (83,7%), boa estabilidade térmica (236 °C), comprimento médio (L) de 210,8 ± 44,2 nm, diâmetro médio (D) de 4,15 ± 1,08 nm e razão de aspecto (L/D) de 53,4 ± 15,8. Os resultados mostraram que o reforço mais adequado foram os NCSM<sub>60</sub>. Uma vez que os NCSM<sub>60</sub> apresentaram o maior ICr entre os NCSM extraídos, mas não demonstraram a maior razão de aspecto, pode-se sugerir que a diferença nos ICr teve uma maior influência sobre a RTM dos filmes do que a razão de aspecto, no presente caso. NC obtidos a partir de sabugo de milho têm um grande potencial como agentes de reforço para a produção de nanocompósitos.

**Palavras-chave:** Nanocristais de celulose, sabugo de milho, resíduo agro-industrial, agente de reforço, nanocompósitos.

## ABSTRACT

Corn cob (SM) is an agro-industrial waste available in large quantities in Brazil which deserves to be better and/or properly used. This work evaluates the use of SM as a source of cellulose to obtain cellulose nanocrystals (NC) by acid hydrolysis in order to obtain a material suitable to be a reinforcement agent in the manufacture of nanocomposites. The hydrolysis were performed at 45 °C for 30, 60 and 90 min, using 15 mL of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (9.17 M) for each gram of fiber. The resulting NC of corn cob (NCSM) were characterized by crystallinity index (ICr), morphology and thermal stability; and its ability to strengthen was evaluated as the maximum tensile strength (RTM), the initial degradation temperature (T<sub>onset</sub>), transparency and optical transmittance (Tr) and the permeability to water (PH) using poly (vinyl alcohol) (PVA) as the polymeric matrix. The NCSM obtained with 60 min of hydrolysis (NCSM<sub>60</sub>) endowed the PVA/NCSM nanocomposites with a significantly improved tensile strength of 140.2% when only 9% (wt%) NCSM<sub>60</sub> was incorporated. The addition of NCSM<sub>60</sub> in the PVA matrix improved the T<sub>onset</sub> of the nanocomposite tested, and the PVA film loaded with 6 wt% NCSM<sub>60</sub> showed an T<sub>onset</sub> around 242 °C. The results of (Tr) films in the region of ultraviolet-visible spectrum showed excellent Tr in the visible region maintaining the transparency of the nanocomposite films substantially equal to pure PVA film. The nanocomposite films with 3%, 6% and 9% filler showed increasing improvement in the reduction of PH of 6.93%, 19.97% and 28.73% respectively, and this may be an indication that the NCSM<sub>60</sub> were well dispersed and adhered in the polymer matrix. The NCSM<sub>60</sub> presented a needle-shaped nature, high crystallinity (83.7%), good thermal stability (236 °C), average length (L) of 210.8±44.2 nm, diameter (D) of 4.15±1.08 nm, and aspect ratio (L/D) of 53.4±15.8. The results show that the more suitable filler were NCSM<sub>60</sub>. Since NCSM<sub>60</sub> has the highest crystallinity among the NCSM samples, but does not have the highest aspect ratio, these results suggest that the difference in the ICr has a greater influence on the tensile properties than the aspects ratio, in this case. Cellulose nanocrystals obtained from corn cob have great potential as reinforcing agents for the manufacture of nanocomposites.

**Keywords:** Cellulose nanocrystals, soy hulls, agro-industrial residue, reinforcing agent, nanocomposites.

## 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a busca pelo desenvolvimento sustentável tem motivado esforços para maximizar a eficiência da utilização de matérias-primas e minimizar a produção de resíduos (Ashori, 2008). Neste contexto, o uso de resíduos de biomassa como matéria-prima para a produção de energia e materiais recicláveis ou biodegradáveis tem sido objeto de intensa pesquisa acadêmica e industrial (Gandini e Belgacem, 2002; Mishra *et al.*, 2004; Reddy e Yang, 2005; Rouilly e Rigal, 2002; Schievano *et al.*, 2009; Silva *et al.*, 2009). A reutilização de biomassa residual permite uma redução significativa, tanto no volume de resíduos acumulados no meio ambiente quanto na extração de matérias-primas. Deste modo, uma eficiente reutilização destes resíduos é de grande importância, não só para minimizar o impacto ambiental, mas também para obtenção de uma maior rentabilidade.

As principais vantagens que estas matérias-primas apresentam são: natureza renovável, grande disponibilidade, baixo custo, biodegradabilidade, baixa densidade e suas estruturas químicas, o que permite a sua utilização como precursores para uma ampla gama de monômeros, oligômeros ou polímeros, que podem ser utilizados como alternativas aos recursos fósseis, como o petróleo. As macromoléculas naturais, em particular as de origem vegetal, podem ser utilizadas sozinhas ou em combinação com outros materiais, para a produção de materiais termoplásticos ou termofixos, bem como as blendas e compósitos poliméricos. Essas possibilidades são alternativas viáveis para a geração de produtos de alto valor agregado a partir de *commodities* agro-industriais.

Este crescente interesse em materiais biodegradáveis tem motivado pesquisas acadêmicas e industriais a desenvolver a utilização de biopolímeros para aplicações em que os polímeros sintéticos ou cargas minerais são tradicionalmente utilizados. Dessa forma, estudo intensivo tem sido dedicado aos nanocristais de celulose (NC), que revelaram serem ótimos agentes de reforço em várias matrizes poliméricas, pois oferecem uma combinação única de extraordinárias propriedades físicas e benefícios ambientais (Habibi *et al.*, 2010; Jean *et al.*, 2008; Kalia *et al.*, 2011; Peng *et al.*, 2011; Šturcova *et al.*, 2005).

Nanocompósitos baseados em NC geralmente exibem melhorias nas propriedades térmicas, mecânicas e de barreira (permeação de líquidos e gases) em comparação ao polímero puro ou a compósitos convencionais, mesmo com baixas quantidades de NC. Este comportamento pode ser atribuído à formação de uma rede

rígida resultante da forte interação entre os NC adjacentes ligados por ligações de hidrogênio (Azeredo *et al.*, 2009; Habibi *et al.*, 2010; Hubbe *et al.*, 2008; Kalia *et al.*, 2011; Moon *et al.*, 2011).

Muitos esforços têm sido dirigidos para a utilização de nanocristais obtidos a partir de polissacáridos, tais como a celulose, a fim de servir como agente de reforço em matrizes poliméricas naturais ou sintéticas (Anglès e Dufresne, 2000; Anglès e Dufresne, 2001; Azeredo *et al.*, 2009; Chen *et al.*, 2009 a; Choi e Simonsen, 2006; de Mesquita *et al.*, 2010; de Rodriguez *et al.*, 2006; Dubief *et al.*, 1999; Dufresne *et al.*, 1997 a; Dufresne, 2000; Favier *et al.*, 1995 a; Favier *et al.*, 1995 b; Habibi *et al.*, 2010; Helbert *et al.*, 1996; Kalia *et al.*, 2011; Kvien *et al.*, 2005; Mathew e Dufresne, 2002; Rusli *et al.*, 2011; Samir *et al.*, 2004; Siqueira *et al.*, 2010 a; Tang e Weder, 2010).

A agricultura é um setor importante na economia brasileira (Rahman, 2011). A diversificação da indústria é crucial para incentivar a estabilidade e o crescimento econômico. A utilização de resíduos de culturas em processos industriais para a geração de produtos de valor agregado tais como na produção de materiais de alto desempenho, pode ser uma fonte adicional de receita para os agricultores e também ajudar na diversificação da agro-indústria, proporcionando um mercado de caráter não-alimentar para os agro-resíduos (Alemdar e Sain, 2008; Flauzino Neto *et al.*, 2013; Rahman, 2011; Reddy e Yang, 2005; Silvério *et al.*, 2013).

O milho é um dos principais produtos agrícolas existentes, sendo o cereal mais produzido em todo o mundo. O Brasil é o terceiro maior produtor de milho, respondendo por 7,1% da produção mundial ([http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/milho\\_2011\\_12.pdf](http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/milho_2011_12.pdf); [http://www.agricultura.gov.br/arq\\_editor/file/Ministerio/gestao/projecao/PROJECOES%20DO%20AGRONEGOCIO%202010-11%20a%202020-21%20-%202\\_0.pdf](http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/Ministerio/gestao/projecao/PROJECOES%20DO%20AGRONEGOCIO%202010-11%20a%202020-21%20-%202_0.pdf)).

Apesar das espigas de milho serem usadas primariamente como alimento e na geração de uma grande variedade de importantes produtos industriais (por exemplo, etanol, amido, óleo vegetal e ração animal) ([http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Milho/CultivodoMilho\\_2ed/economia.htm](http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Milho/CultivodoMilho_2ed/economia.htm)), algumas partes da planta não tem qualquer utilização direta e, portanto, são subutilizadas. O sabugo é a parte central da espiga de milho onde os grãos estão presos, e é um resíduo gerado após os grãos serem removidos. Para cada 100 kg de espigas de milho, cerca de 18 kg são de sabugo de milho (Ziglio *et al.*, 2007). O Brasil produziu cerca de 61 milhões de toneladas de milho na safra 2011/12. Com base nesses

dados, estima-se que 11,0 milhões de toneladas de sabugo de milho foram gerados durante este período

([http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/milho\\_2011\\_12.pdf](http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/milho_2011_12.pdf))

. O sabugo de milho é utilizado principalmente para a produção de alimentos para animais e como fertilizante. No entanto, no campo industrial é utilizado na produção de furfural e outros produtos químicos, tais como xilose, e, devido às suas características de dureza, ele tem sido utilizado como abrasivos e polidores em produtos de limpeza, e na fabricação de tijolos e cerâmica (Ziglio *et al.*, 2007).

A utilização de biomassa residual como matéria-prima na produção de novos materiais de alto desempenho é uma aplicação comercial promissora que pode destravar o potencial da geração de produtos de alto valor agregado a partir de *commodities* agroindustriais (Alemdar e Sain, 2008; Purkait *et al.*, 2011; Teixeira *et al.*, 2009), além de ser uma alternativa viável para a substituição, ao menos parcial, de produtos derivados do petróleo no Brasil, não só para a geração de energia, mas também como insumos para a fabricação de materiais. A redução do uso das fontes petroquímicas é urgente por dois motivos principais: o primeiro está relacionado com a grande variação dos preços do petróleo, a ameaça de escassez e a distribuição desigual do mesmo sobre a Terra; fatos estes que podem causar conflitos e guerras. A segunda razão está ligada à mudança climática causada pela emissão de gases de efeito estufa (Pandey *et al.*, 2000; Zandersons *et al.*, 1999).

Devido ao baixo custo, abundância e pronta disponibilidade dos resíduos de biomassa vegetal, os mesmos podem ser mais bem aproveitados, reduzindo os custos de produção e o descarte no meio ambiente. Para tanto, novas tecnologias devem ser desenvolvidas com a finalidade de transformar resíduos em novos produtos. Considerando isso, fica claro que a fabricação de novos materiais de alto desempenho a partir de biomassa residual vegetal (por exemplo: sabugo de milho) pode proporcionar benefícios tecnológicos, econômicos e ambientais ao país.

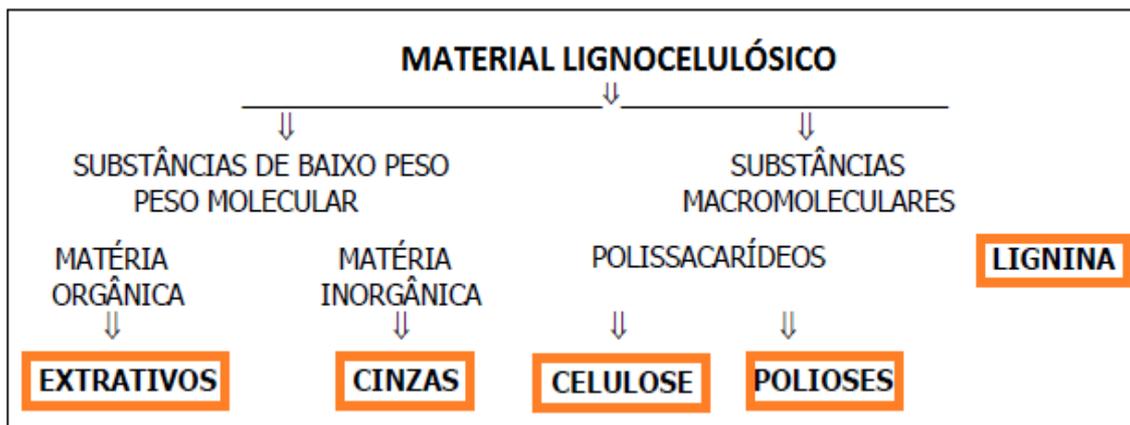
Diante dos aspectos expostos nesta introdução, neste trabalho foi investigado o uso do sabugo de milho como fonte lignocelulósica alternativa para a extração de nanocristais de celulose e sua aplicação como agente de reforço em nanocompósitos poliméricos usando PVA como matriz.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1. Constituição das Fibras vegetais

As fibras vegetais são exemplos de sistemas complexos desenvolvidos pela natureza. Seja por suas funções no universo biológico ou pelas aplicações industriais, as fibras vegetais são um dos materiais biodegradáveis de uso como agente de reforço de maior importância nos dias de hoje. Devido à estrutura única as fibras vegetais têm sido consideradas como compósitos de ocorrência natural, neste as fibrilas de celulose são mantidas coesas por uma matriz constituída de lignina e hemiceluloses. Enquanto a matriz (lignina e hemiceluloses) age como barreira natural à degradação microbiana e serve como proteção mecânica, as fibrilas de celulose têm como função promover resistência e estabilidade estrutural à parede celular das fibras (John e Thomas, 2008; Silva *et al.*, 2009).

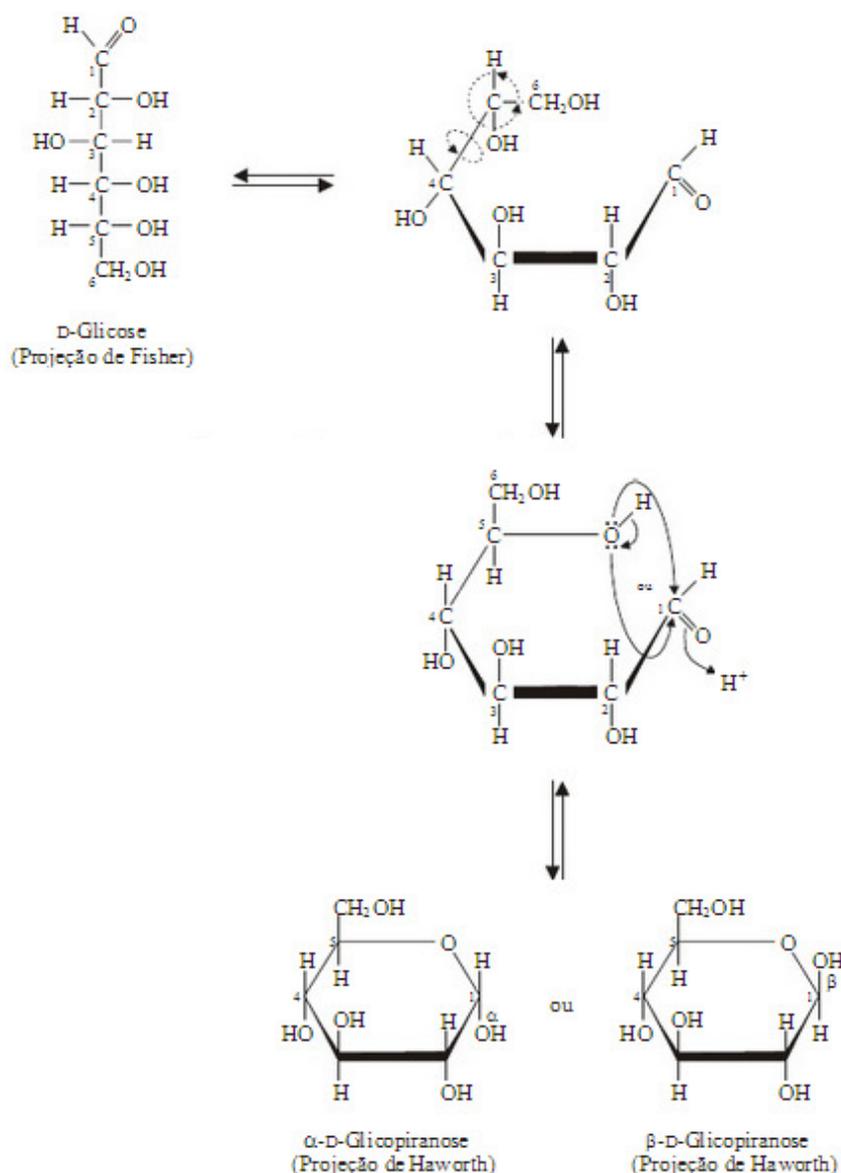
Os principais componentes das fibras vegetais são celulose, hemiceluloses (ou polioses) e lignina. Além destes componentes são encontrados nas fibras compostos inorgânicos e moléculas extraíveis com solventes orgânicos, como pectinas, carboidratos simples, terpenos, alcalóides, saponinas, polifenólicos, gomas, resinas, gorduras e graxas, entre outros (Silva *et al.*, 2009). Portanto, considera-se que os materiais lignocelulósicos são constituídos basicamente de celulose, polioses, lignina, extrativos e substâncias minerais (cinzas), figura 1. A proporção destes constituintes depende do tempo de maturação, origem botânica e das condições utilizadas para se obter a fibra (Moreira, 2010).



**Figura 1.** Esquema da constituição básica dos materiais lignocelulósicos.

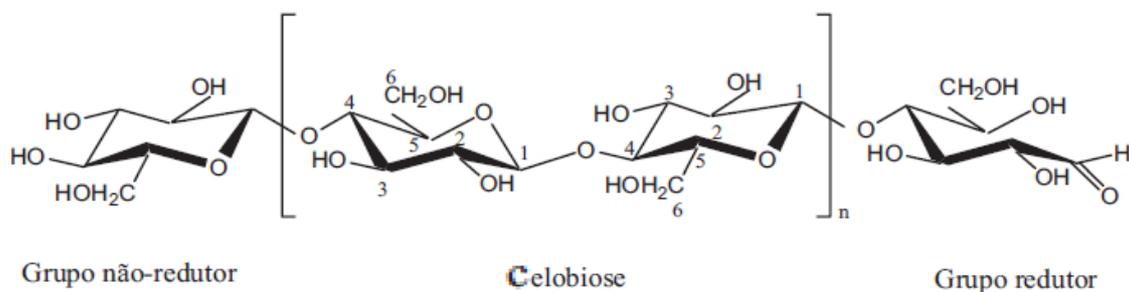
## 2.2. Celulose

A celulose é o polímero natural mais abundante na natureza, sendo sintetizada a uma taxa anual de mais de 50 bilhões de toneladas (Silva *et al.*, 2009). É o componente predominante em quase todas as fibras vegetais e consiste em um polímero formado por várias unidades de  $\beta$ -D-glucose ligadas entre si por ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas, gerando cadeias altamente lineares e com alta massa molar sendo o grau de polimerização (GP) de até 15000. A designação *D* vem de dextrógiro (substância que tem a propriedade de desviar o plano de polarização da luz para a direita) e refere-se ao posicionamento do grupo hidroxila à direita do átomo de carbono assimétrico C2, figura 2.



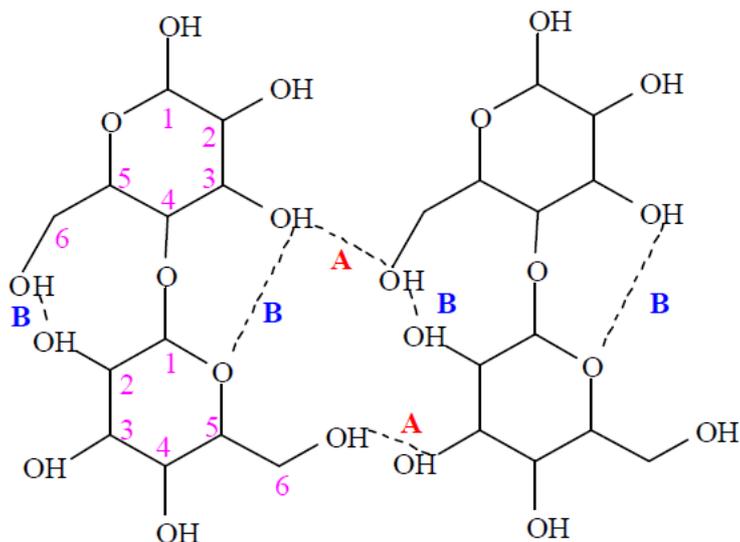
**Figura 2.** Ciclização da D-Glucose (Projeção de Fisher) com formação de duas estruturas cíclicas de  $\alpha$ -D-Glucose ou  $\alpha$ -D-Glicopiranosose e  $\beta$ -D-Glucose ou  $\beta$ -D-Glicopiranosose (Projeções de Haworth).

A ligação  $\beta$  resulta na rotação de  $180^\circ$  do plano das unidades alternadas da glucose, essa ligação glicosídica é do tipo 1,4 (pois envolve os carbonos 1 e 4). Duas unidades de anéis glicosídicos invertidos entre si, com um ângulo de  $180^\circ$  em relação a um mesmo plano, formam uma unidade de celulose denominada celobiose, figura 3 (Klem *et al.*, 2005).



**Figura 3.** Estrutura molecular do polímero natural celulose e da sua unidade monomérica celobiose (de Mesquita, 2012).

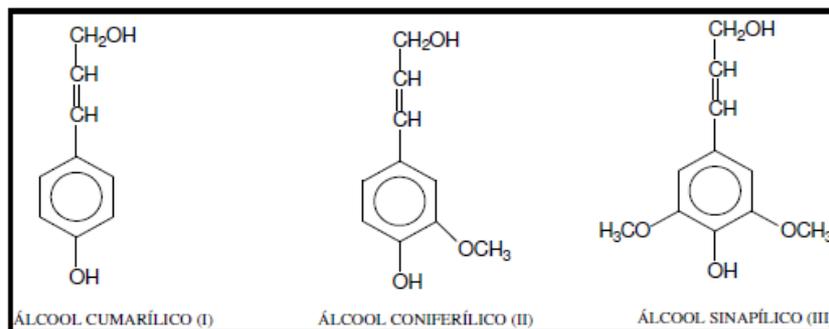
A *D*-glucopiranosose adota a conformação de cadeira  ${}^4C_1$ , que é a conformação de menor energia livre da molécula. Como consequência, os átomos de hidrogênio estão posicionados perpendicularmente ao plano formado pelos quatro átomos de carbono centrais (posição axial), enquanto os grupos hidroxila são posicionados na posição equatorial. Cada unidade de glucose contém três grupos hidroxilas livres, ligados aos carbonos 2, 3 e 6, respectivamente. Devido à disponibilidade destes grupos hidroxilas, a celulose tende a formar ligações de hidrogênio que são extremamente importantes para suas características químicas e físicas. Essas ligações podem ser de dois tipos: intramoleculares e intermoleculares. As ligações intramoleculares ocorrem entre os grupos hidroxila de uma mesma cadeia e são estas ligações que conferem rigidez à mesma. Já as ligações intermoleculares ocorrem entre grupos hidroxila de cadeias adjacentes e são responsáveis pela formação da estrutura supramolecular. Logo, a celulose é um polímero altamente hidrofílico, sem, contudo ser solúvel em água e apresenta estrutura semicristalina (D'almeida, 1988; de Almeida, 2009; de Mesquita, 2012; Fengel e Wegener, 1989; Klem *et al.*, 2005).



**Figura 4.** Representação das ligações de hidrogênio na estrutura cristalina da celulose. A) ligações de hidrogênio intermoleculares e B) ligações de hidrogênio intramoleculares (de Almeida, 2009).

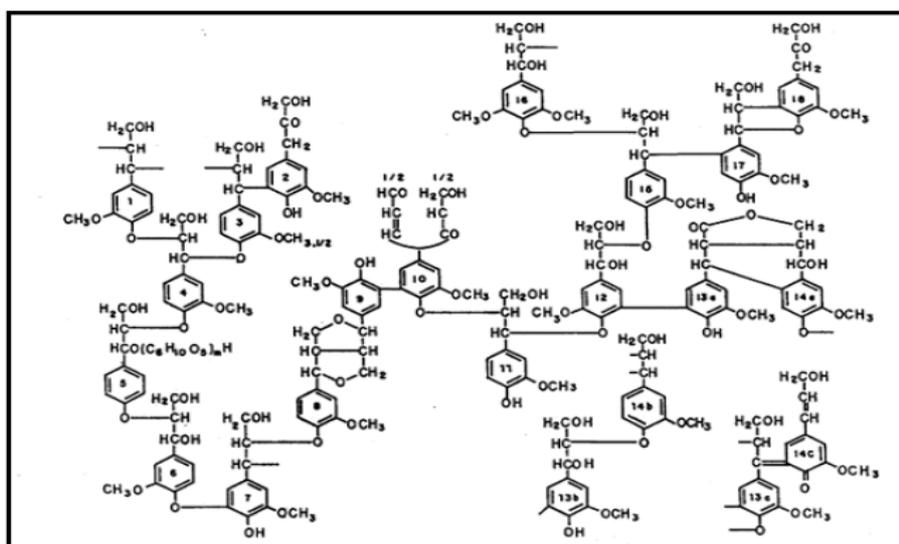
### 2.3. Lignina

A lignina é uma das substâncias mais complexas dentre os materiais de alta massa molar que ocorrem na natureza, sendo formada pela polimerização desidrogenativa de unidades fenilpropânicas derivadas de três alcoóis: cumarílico (I), coniferílico (II) e sinapílico (III), apresentados na figura 5. O processo de biossíntese da lignina leva a um crescimento aleatório de uma macromolécula, gerando uma estrutura amorfa, altamente ramificada e com diferentes tipos de ligações entre as unidades monoméricas, principalmente do tipo éter e carbono-carbono. Além de ligações carbono-carbono, a lignina possui diversos grupos funcionais em sua estrutura molecular, tais como ligações duplas, carbonilas, carboxílicos e metoxílicos. Estes grupamentos atuam, juntamente, como um complexo policromofórico que absorve comprimentos de onda desde o ultravioleta até o visível conferindo tonalidades de cor escuras às fibras vegetais (D'almeida, 1988; Fengel e Wegener, 1989; Moreira, 2010; Pasquini, 2004).



**Figura 5.** Estruturas esquemáticas dos alcoóis precursors da lignina. Cumarílico (I), coniferílico (II) e sinapílico (III) (da Cruz, 2011).

A lignina pode ser classificada como um polifenol, o qual é constituído por um arranjo irregular de várias unidades de fenilpropano que pode conter grupos hidroxila e metoxila como substituintes no grupo fenil. Existe uma grande dificuldade na elucidação química da estrutura da lignina devido ao fato de não haver um método bem estabelecido para isolar a lignina em sua forma nativa (Silva *et al.*, 2009). A figura 6 mostra uma possível representação para a lignina de *Picea abies* (madeira mole).

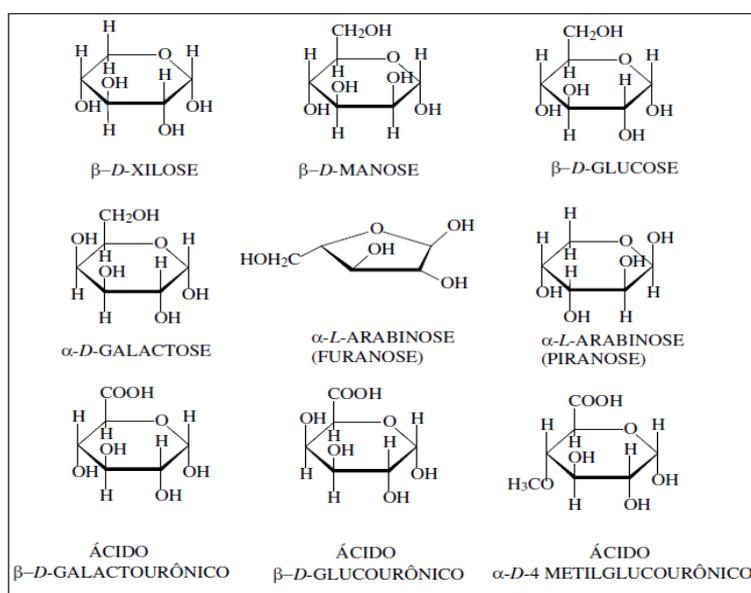


**Figura 6.** Ilustração de uma possível estrutura para a lignina de *Picea abies* (madeira mole) (da Cruz, 2011).

A lignina confere rigidez à parede celular das fibras, atua como um cimento entre as fibrilas e como um agente enrijecedor no interior das fibras, gerando uma estrutura resistente ao impacto, compressão e dobra, além de causar um decréscimo na permeação de água através das paredes das fibras vegetais (material hidrofóbico) (Moreira, 2010).

## 2.4. Hemiceluloses

As hemiceluloses consistem de vários monossacarídeos polimerizados, incluindo carboidratos de cinco carbonos (como xilose e arabinose), carboidratos de seis carbonos (como galactose, glucose e manose), ácido 4-O-metil glucourônico e resíduos de ácido galactourônico. As hemiceluloses são bastante hidrofílicas, apresentam cadeias ramificadas, GP (na faixa de 100 a 200) bastante inferior ao da celulose e são essencialmente amorfas. Algumas unidades de açúcares que compõem as hemiceluloses podem ser observadas na figura 7.



**Figura 7.** Estrutura molecular de alguns monômeros comumente encontrados nas hemiceluloses (da Cruz, 2011).

As hemiceluloses exercem importantes funções na regulação do crescimento das estruturas vegetais, atuam como ligantes entre celulose e lignina, mas tem pouca contribuição sobre a resistência mecânica das fibras. Devido à baixa massa molar e a estrutura amorfa as hemiceluloses são mais facilmente hidrolisáveis em relação à celulose, desta forma, a grande importância das hemiceluloses reside em vários processos industriais como a produção de açúcares fermentáveis e combustíveis como o etanol (Moreira, 2010; Pasquini, 2004).

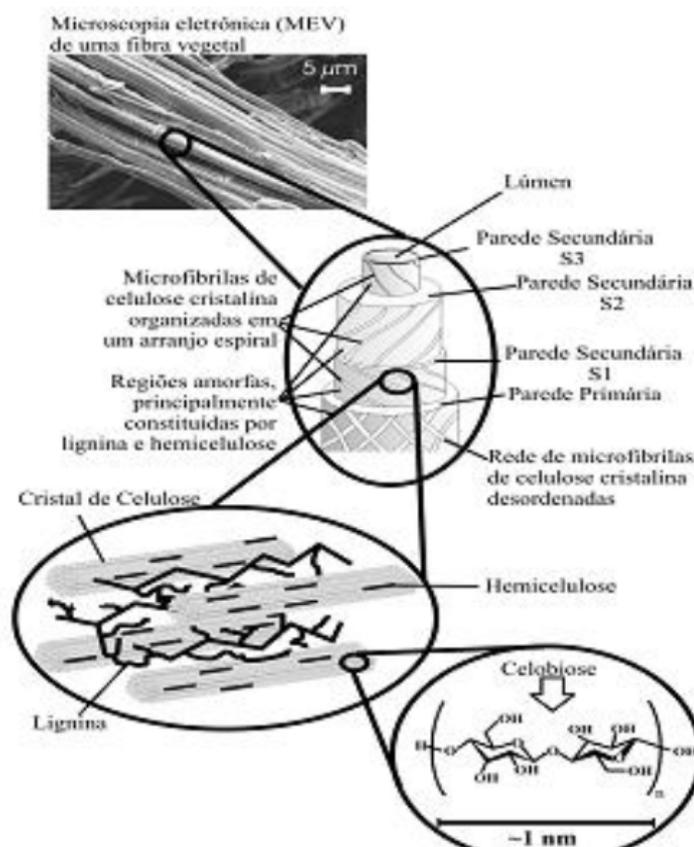
## 2.5. Organização Hierárquica das Fibras Vegetais e Polimorfos da Celulose

As fibras vegetais que constituem a biomassa estão organizadas em paredes primária e secundária que são majoritariamente constituídas de hemiceluloses, lignina e

celulose. Tais fibras podem ser consideradas como compósitos de fibrilas de celulose mantidas coesas por uma matriz constituída de lignina e hemicelulose, cuja função é agir como barreira natural à degradação microbiana e servir como proteção mecânica. As fibrilas de celulose estão alinhadas ao longo do comprimento da fibra, tornando-a um material anisotrópico. Essa disposição resulta em máxima resistência à tração e flexão, além de fornecer rigidez ao longo do eixo das fibras. Nos materiais lignocelulósicos, além da celulose, hemicelulose e lignina, são encontrados compostos inorgânicos, pectinas, carboidratos simples, terpenos, alcalóides, saponinas, polifenóis, gomas, resinas, gorduras e graxas, entre outras (Gurram *et al.*, 2002; Rosa, 2012).

A parede celular das plantas é composta por uma parede primária (P) formada nas primeiras etapas de diferenciação celular. Mais internamente, ocorre a formação de uma parede secundária (S) formada durante a etapa de espessamentoda fibra. A parede secundária é subdividida em camadas S1, S2 e S3, formadas de acordo com a orientação das microfibrilas nessas subcamadas, ou seja, de acordo com o ângulo que as microfibrilas formam com o eixo da fibra (Barnett e Bonham, 2004; Hon e Shiraishi, 1991). A camada S2 é a mais espessa, responsável pela resistência mecânica da fibra, pois é basicamente constituída de celulose (~90%) na forma de micro/macrofibrilas.

A região que separa duas camadas adjacentes de paredes primárias é chamada lamela média ou lamela mediana. A lignina encontra-se em maior concentração na lamela média, sendo encontrada também na parede secundária, onde está mais agregada à celulose (Hon e Shiraishi, 1991). A espessura da parede celular pode variar de 3 a 15  $\mu\text{m}$  a depender da fonte (Fardim, 1999). A figura 8 mostra uma representação da estrutura hierárquica das fibras vegetais.



**Figura 8.** Estrutura de uma fibra vegetal. A imagem de microscopia de varredura eletrônica (MEV) se refere à fibra de eucalipto (Rosa, 2012).

As quantidades dos componentes básicos das fibras vegetais não são variáveis apenas ao longo da parede celular, mas também são dependentes da espécie vegetal (Khalil *et al.*, 2012). A tabela 1 contém a composição básica de algumas fibras naturais, ilustrando a diferença entre suas composições.

**Tabela 1.** Principais componentes de algumas fibras naturais (Okubo *et al.*, 2005)

Fibra	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
Algodão	~90	3 – 6	-----
Juta	45 – 63	12 – 15	12 – 25
Rami	69	13	0,7
Sisal	50 – 64	10 – 14	10 – 12
Bambú	30 – 40	15 – 25	20 – 30
Cânhamo	60 – 77	10 – 17	3 – 10

A unidade repetitiva da celulose dita anteriormente, a celobiose, estabelece interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. Devido às ligações de hidrogênio há uma forte tendência de a celulose formar cristais que a tornam completamente insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos (Araújo *et al.*, 2008; Gurram *et al.*, 2002; Rosa, 2012).

O comprimento das cadeias de celulose varia com a origem e o tratamento da matéria-prima. A tabela 2 mostra o número de unidades repetitivas médio na celulose de diferentes matérias-primas.

**Tabela 2.** Grau de polimerização da celulose de diferentes matérias-primas (Rosa, 2012).

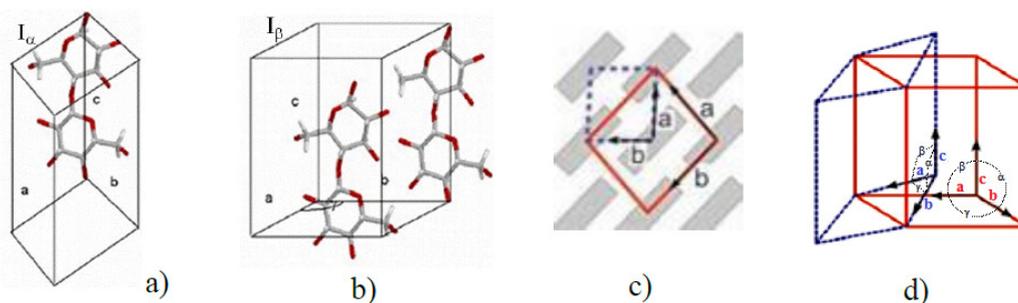
<b>Amostra</b>	<b>Número de unidades repetitivas</b>
Polpa de madeira	300-1700
Algodão/celulose bacteriana	800-10.000
Fibras regeneradas de celulose	250-500
Celulose microcristalina (MCC)	150-300

O grau de cristalinidade da celulose varia de acordo com sua origem e processamento. A celulose de algodão possui cadeias mais ordenadas, apresentando cristalinidade de aproximadamente 70% (Silva *et al.*, 2009), enquanto que a celulose do tubérculo da batata tem 66%, a da palha de arroz tem 68% e a da celulose da madeira tem 71% de cristalinidade (Mamleev *et al.*, 2007).

A biossíntese da celulose pode ser dividida em duas etapas. Em uma primeira etapa ocorre a polimerização, em que as cadeias de glicose se unem por ligações glicosídicas formando as cadeias glucânicas. Em seguida, as cadeias glucânicas se associam para formar os domínios cristalinos (Brown *et al.*, 1996). Nas regiões cristalinas de celulose, isto é, em que há orientação preferencial das cadeias, estas se encontram empacotadas e estabilizadas por interações de hidrogênio. A intensidade das interações de hidrogênio entre os planos, bem como a orientação das cadeias de celulose podem variar. O termo paralelo é usado quando as cadeias de celulose estão dispostas de tal modo que as ligações 1-4 glicosídicas estão todas na mesma direção, enquanto que o termo antiparalelo é aplicado quando o sentido das ligações 1-4 glicosídicas das cadeias de celulose empilhadas é alternado. Essa variação na efetividade da interação de hidrogênio e na orientação das cadeias na estrutura da celulose é responsável pela

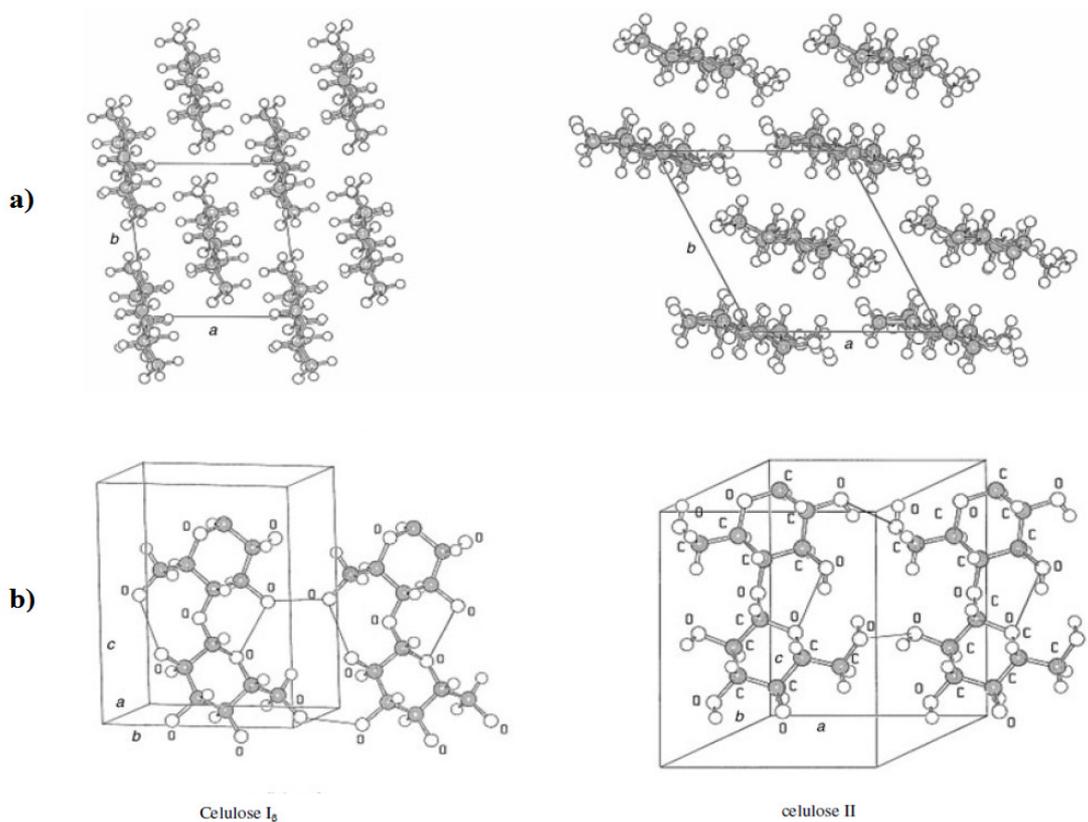
formação de quatro tipos básicos de polimorfos (Habibi *et al.*, 2010). Os polimorfos mais comuns e, portanto, mais estudados da celulose são os polimorfos do tipo I e II.

Nas regiões cristalinas da celulose existe um arranjo geométrico que se repete nos eixos principais da estrutura cristalina (eixos cristalográficos) para formar o volume total do cristal. Em cristalografia esse arranjo geométrico possui o nome de cela ou célula unitária, a qual tem dimensões bem definidas. A celulose nativa, que é a forma encontrada na natureza, é o polimorfo do tipo I, que pode ser descrita por uma cela unitária triclinica (celulose I $\alpha$ ) (parâmetros de cela:  $a = 6,717 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,962 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,400 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 118,08^\circ$ ,  $\beta = 114,80^\circ$  e  $\gamma = 80,37^\circ$ ) contendo somente uma cadeia por cela unitária (Figura 9a), sendo a estrutura dominante em celulose proveniente de algas e bactérias. Já a forma I $\beta$ , possui estrutura cristalina monoclinica (parâmetros de cela:  $a = 7,784 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,201 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,38 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  e  $\gamma = 96,5^\circ$ ) com duas cadeias de celulose por cela unitária (Figura 9b). Esta estrutura é dominante em plantas superiores (Esrafil e Ahmadi, 2012; Helbert *et al.*, 1997; Isogai *et al.*, 1989). Em ambos os casos as cadeias de celulose estão orientadas paralelamente, variando-se apenas a intensidade e os planos em que as interações de hidrogênio ocorrem. Tem sido sugerido que a existência de interações de hidrogênio mais fracas na celulose I $\alpha$  seja responsável pela menor estabilidade dessa estrutura em relação à celulose I $\beta$  (Nishiyama *et al.*, 2002). A relação entre as quantidades de polimorfos I $\alpha$  e I $\beta$  depende da fonte de celulose. Estudos feitos por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) mostram que bactérias sintetizam mais celulose do tipo I $\beta$  enquanto que a alga *Valonia* sintetiza celulose I $\alpha$  em maior quantidade (de Mesquita, 2012; Moon *et al.*, 2011; Silva e D'Almeida, 2009; Vietor *et al.*, 2002).



**Figura 9.** Estruturas cristalinas das celuloses nativas. A celulose I $\alpha$  apresenta uma estrutura cristalina triclinica (a) enquanto a celulose I $\beta$  monoclinica (b). (c) Representação esquemática das células unitárias. Em (d) é mostrada a orientação relativa das células unitárias das estruturas I $\alpha$  (linha seccionada) e I $\beta$  (linha sólida). Figura adaptada (Moon *et al.*, 2011).

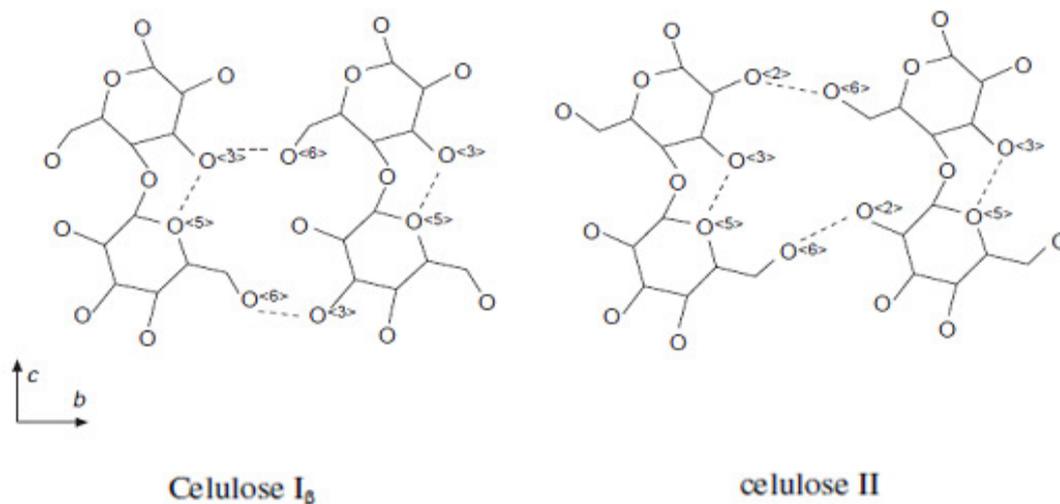
O polimorfo do tipo II pode ser obtido por meio de merceirização (tratamento com hidróxido de sódio em concentrações elevadas ou associado com alta temperatura) ou regeneração (solubilização seguida de precipitação) da celulose nativa. No polimorfo do tipo II as cadeias de celulose estão orientadas de forma antiparalela (figura 10). Provavelmente devido a interações de hidrogênio mais fortes em comparação à orientação paralela, esse tipo de orientação antiparalela das cadeias de celulose é responsável pela maior estabilidade do polimorfo do tipo II em comparação ao polimorfo do tipo I.



**Figura 10.** Estrutura cristalina da celulose I $\beta$  e II (a) projeção da cela unitária dos cristais ao longo do plano a – b; (b) projeção da cela unitária paralela ao plano 100 (celulose I $\beta$ ) e ao plano 010 (celulose II) (Klem *et al.*, 2005).

Apesar do polimorfo do tipo I ser menos estável que o tipo II, o primeiro apresenta maior módulo elástico. A transição da estrutura do tipo I para o tipo II é irreversível, dado que o tipo I é um produto da biossíntese. Tanto a celulose do tipo I quanto a do tipo II apresentam ligações de hidrogênio dentro das cadeias dominantes na posição O3-H...O5. Estas ligações de hidrogênio dão à celulose a rigidez e linearidade da cadeia. A diferença entre a celulose I e II está em relação às ligações de hidrogênio entre as cadeias. Na figura 11 observa-se que a celulose I apresenta predominantemente

as ligações de hidrogênio em relação à posição O6-H...O3 e na celulose II o conjunto dominante se refere a posição O6-H...O2. Este fato influencia diretamente na estrutura do retículo cristalino como pode ser observado na figura 10 (de Souza, 2009).



**Figura 11.** Distinção entre celulose I $\beta$  e II a partir do padrão de ligações de hidrogênio (O'Sullivan, 1997).

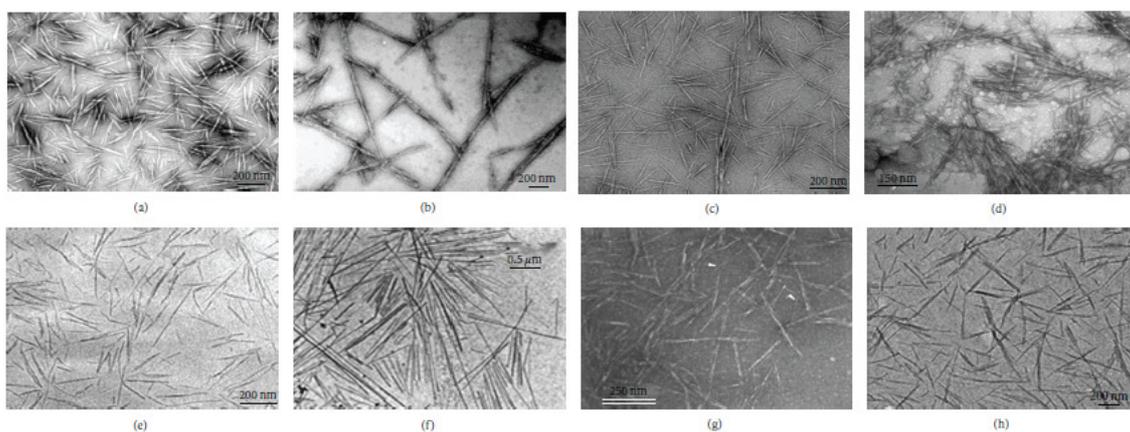
A estrutura cristalina de cadeias de celulose pode ser transformada em outros tipos de polimorfos. O polimorfo do tipo III pode ser obtido por meio do tratamento da celulose I com amônia líquida a  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , seguido da evaporação da amônia. Já o polimorfo do tipo IV pode ser obtido aquecendo-se a celulose III em glicerol a  $260^{\circ}\text{C}$  (Hon e Shiraishi, 1991; Oudiani *et al.*, 2011).

## 2.6. Nanocristais de Celulose (NC)

Os NC são partículas de celulose em forma de agulhas com pelo menos uma dimensão igual ou inferior a 100 nm, e têm uma natureza altamente cristalina (Peng *et al.*, 2011; Silvério *et al.*, 2013). Na literatura, existem termos diferentes para denominar essas nanopartículas, por exemplo, nanowhiskers de celulose, whiskers de celulose, cristalitos de celulose, cristais de celulose, nanocristais de celulose, celulose nanocristalina, monocristais de celulose e microcristais de celulose (Lima e Borsali, 2004; Peng *et al.*, 2011; Samir *et al.*, 2005; Shi *et al.*, 2011; Silva e D'Almeida, 2009). A figura 12 mostra algumas imagens de microscopia de transmissão eletrônica dessas nanopartículas.

As principais características que estimulam o uso de NC como agente de reforço em polímeros são a sua enorme área superficial específica (estimada em várias centenas

de  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), o seu elevado módulo de elasticidade (cerca de 150 GPa), alta razão de aspecto (comprimento/diâmetro) e a capacidade de agir como um reforço significativo à baixos níveis de carga (Dufresne, 2003; Šturcová *et al.*, 2005). Outras vantagens atraentes dos NC são a sua baixa densidade (cerca de  $1,566 \text{ g/cm}^3$ ), natureza não abrasiva (menor desgaste dos equipamentos envolvidos em seu processamento), caráter não-tóxico, biocompatibilidade e biodegradabilidade. Além disso, os NC provêm de fontes naturais renováveis que são muito abundantes, portanto de baixo custo, não é necessário sintetizá-los, suas dimensões nanométricas permitem a produção de filmes nanocompósitos com excelente transmitância de luz visível e são facilmente modificados quimicamente. A estrutura molecular dos NC tem uma superfície reativa composta de grupos hidroxila laterais que facilitam a enxertia de espécies químicas para melhorar a interação da superfície dos NC com a matriz polimérica (Flauzino Neto *et al.*, 2013; Lahiji *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2009 a; Liu *et al.*, 2010; Moon *et al.*, 2011; Peng *et al.*, 2011; Samir *et al.*, 2005; Silvério *et al.*, 2013). Como desvantagens, podem ser citadas a elevada hidrofiliabilidade e a baixa estabilidade térmica ( $\sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ), o que limita a temperatura de processamento junto a algumas matrizes termoplásticas. O balanço entre as vantagens e desvantagens dessas nanoestruturas tem sido estudado e diversas publicações evidenciam a potencialidade dos NC na melhoria das propriedades mecânicas de matrizes poliméricas (Moreira, 2010).

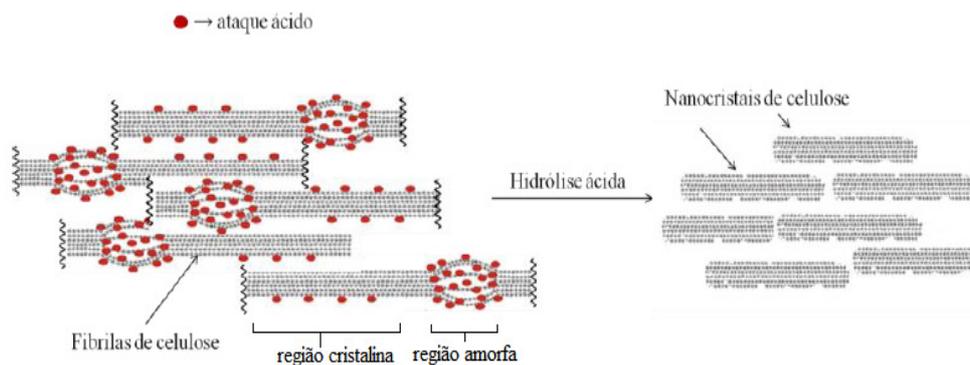


**Figura 12.** Imagens de microscopia de transmissão eletrônica obtidas para NC preparados a partir de diferentes fontes de celulose: (a) Rami (Habibi, *et al.*, 2008), (b) bacteriana (Grunert e Winter, 2002), (c) sisal (de Rodriguez *et al.*, 2006), (d) Celulose microcristalina (Kvien *et al.*, 2005), (e) polpa de beterraba doce (Samir *et al.*, 2004), (f) Tunicato (Anglès e Dufresne, 2000), (g) palha de trigo (Helbert *et al.*, 1996), (h) algodão (Fleming *et al.*, 2000).

A estrutura e as propriedades, em particular as dimensões geométricas dos NC (comprimento e diâmetro), dependem principalmente de dois fatores: (i) da biossíntese das microfibrilas de celulose, a qual é dependente da fonte de celulose original, e (ii) do processo de extração dos NC a partir das microfibrilas de celulose, que inclui todos os pré-tratamentos, desintegração ou processos de desconstrução (Moon *et al.*, 2011; Peng *et al.*, 2011; Samir *et al.*, 2005).

Vários métodos para a preparação de NC têm sido desenvolvidos nos últimos anos. Estes métodos incluem hidrólise assistida por ultrassom (Filson e Dawson-Andoh, 2009; Li *et al.*, 2011), hidrólise ácida (Bondeson *et al.*, 2006; Habibi *et al.*, 2006), hidrólise enzimática (George *et al.*, 2011; Hayashi *et al.*, 2005; Satyamurthy *et al.*, 2011), dissolução em N,N-dimetilacetamida/cloreto de lítio (Oksman *et al.*, 2006) e dissolução em líquidos iônicos (Man *et al.*, 2011). O método mais utilizado para obtenção de NC tem sido a hidrólise ácida, principalmente com ácidos fortes como o sulfúrico e o clorídrico (Bondeson *et al.*, 2006; Peng *et al.*, 2011). Para isto algumas etapas devem ser seguidas, sendo inicialmente realizado um pré-tratamento da fibra vegetal através do branqueamento ou mercerização desta, para que ocorra o inchamento das fibras facilitando o ataque do ácido, que é a próxima etapa, seguindo-se pela centrifugação, diálise, podendo chegar à filtração da suspensão obtida (Silva *et al.*, 2009).

O processo de hidrólise ácida destrói os domínios amorfos e desordenados da celulose preservando a parte cristalina da mesma, permitindo assim a obtenção de cristais singulares e bem definidos. Este evento é suportado pelo fato de que as regiões cristalinas da celulose são insolúveis em ácidos nas condições em que os mesmos são empregados, ou seja, é devido à inacessibilidade do ácido por causa da alta organização das moléculas de celulose na sua nanoestrutura. Em contrapartida, a desorganização natural das moléculas de celulose nas regiões amorfas promove a acessibilidade do ácido e, subsequentemente, a hidrólise de cadeias de celulose presentes nessas regiões. Enfim, este procedimento está simplesmente baseado na cinética de hidrólise mais rápida apresentada pelas regiões amorfas da celulose em comparação com os domínios cristalinos, como exemplificado na figura 13 (Habibi *et al.*, 2010; Peng *et al.*, 2011; Silva e D'Almeida, 2009; Teixeira *et al.*, 2011).



**Figura 13.** Esquema mostrando que as regiões amorfas das fibrilas de celulose são cineticamente mais favoráveis a hidrólise ácida (de Mesquita, 2012).

No que diz respeito à extração por hidrólise ácida, a temperatura, o tempo de reação, o tipo do ácido, a concentração de ácido e a proporção de ácido/celulose são parâmetros importantes, pois afetam a morfologia e as propriedades dos NC (Habibi *et al.*, 2010; Peng *et al.*, 2011; Silva e D'Almeida, 2009; Teixeira *et al.*, 2011).

O efeito do tempo de hidrólise ácida tem sido avaliado por muitos pesquisadores. Foi verificado por Dong e colaboradores que o aumento no tempo de hidrólise da celulose de algodão, utilizando ácido sulfúrico, provocou uma diminuição no comprimento dos NC e um aumento na carga superficial dessas partículas, em decorrência da extensão do processo de sulfonação (Dong *et al.*, 1998). Beck-Candanedo e colaboradores verificaram que NC de celulose de madeira ficavam mais curtos, porém com menor polidispersão, quando submetidos a um período maior de hidrólise ácida (Beck-Candanedo *et al.*, 2005).

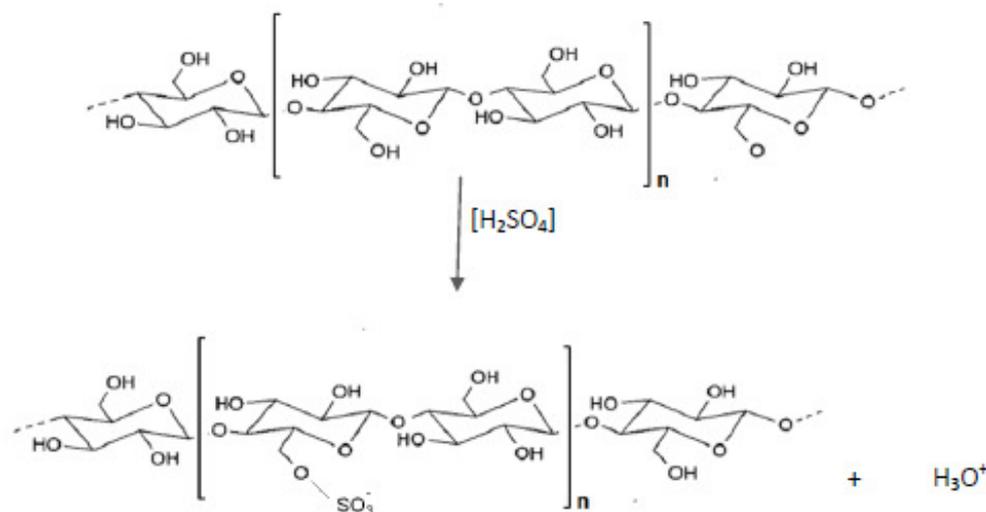
Elazzouzi-Hafraoui e pesquisadores isolaram NC em quatro temperaturas diferentes e observaram a redução do tamanho dos NC com o aumento da temperatura de hidrólise. Por outro lado, não verificaram uma correlação clara entre o efeito da temperatura e o diâmetro dos NC (Elazzouzi-Hafraoui *et al.*, 2008).

A concentração de ácido utilizada normalmente varia entre 55% e 65% (m/m) (Habibi *et al.*, 2010; Hubbe *et al.*, 2008; Kalia *et al.*, 2011; Moon *et al.*, 2011).

As características de dispersão dos NC no sistema aquoso parecem depender do tipo de ácido utilizado no processo de hidrólise (Samir *et al.*, 2004). NC preparados com ácido sulfúrico mostraram-se mais estáveis em suspensões aquosas que NC preparados com ácido clorídrico, por apresentarem repulsão eletrostática causada pela presença de

grupos sulfato na superfície dos NC, como mostrado na figura 14 (Habibi *et al.*, 2010; Hubbe *et al.*, 2008; Kalia *et al.*, 2011; Moon *et al.*, 2011). Segundo Araki e colaboradores, a carga da superfície é um importante parâmetro que controla as interações entre os NC e se reflete no comportamento reológico das suspensões (Araki *et al.*, 2001). Van den Berg e colaboradores utilizaram ácido sulfúrico e ácido clorídrico 3N para isolar NC de tunicatos (Van den Berg *et al.*, 2007). Com ácido sulfúrico, os pesquisadores obtiveram nanopartículas com cargas na superfície, enquanto que com ácido clorídrico isso não foi observado. Sabe-se que a dispersão dos NC em água requer a existência de repulsão eletrostática, comumente obtida pela introdução dos grupos sulfato no tratamento com ácido sulfúrico. Entretanto, a utilização de solventes próticos, como o *m*-cresol e o ácido fórmico, permitiu uma boa dispersão dos NC isolados de tunicatos, mesmo aqueles que não apresentaram carga superficial (Rosa, 2012).

Suspensões aquosas de NC carregados negativamente exibem carácter de birrefringência e conduzem à produção de suspensões com propriedades ópticas similares às de cristais líquidos (Dong *et al.*, 1996; Marchessault *et al.*, 1959; Revol *et al.*, 1994).



**Figura 14.** Representação da inserção do grupo sulfato proveniente da hidrólise com  $H_2SO_4$  na cadeia de celulose (Taipina, 2012).

Por outro lado, apesar dos NC isolados por hidrólise com ácido clorídrico não formarem suspensões estáveis, os mesmos são termicamente mais estáveis, devido à ausência de grupos sulfato na superfície da celulose, cuja presença pode interferir no

processo de degradação da celulose (Roman e Winter, 2004). A combinação de ácido sulfúrico e clorídrico pode ser usada para a obtenção de NC estáveis e mais resistentes também termicamente. No entanto, é relatado na literatura que a combinação entre ácido sulfúrico, clorídrico e ultrassonificação pode gerar NC com morfologia esférica, o que pode estar associado a uma maior interação do ácido com a celulose, facilitada pela ultrassonificação, o que permite que a hidrólise também ocorra no interior da estrutura celulósica (Wang *et al.*, 2007 a).

Além da cristalinidade, a razão de aspecto (L/D) dos NC é um parâmetro crucial que tem uma influência notável sobre a capacidade de reforço da nanopartícula quando incorporada em uma matriz polimérica. Algumas publicações mostraram que assim como a cristalinidade, uma grande razão de aspecto confere maior capacidade de reforço mecânico em matrizes poliméricas (Dufresne, 2003; Eichhorn *et al.*, 2010; Martínez-Sanz *et al.*, 2011; Silvério *et al.*, 2013; Šturcová *et al.*, 2005). Portanto, as condições de hidrólise ácida devem ser cuidadosamente estudadas e controladas de modo a obter um material com a morfologia desejada.

Sabe-se que a morfologia e as propriedades dos NC influenciam o seu desempenho como agente de reforço, e também é conhecido que a morfologia e as propriedades dos NC dependem da fonte original de celulose, do processo de extração e os seus parâmetros. Portanto, o desempenho dos NC como partículas de reforço é dependente dos mesmos fatores. Assim, o desenvolvimento de NC, que compreende o isolamento e as análises adicionais de caracterização dos NC, a partir de diferentes fontes de celulose é necessário e bastante relevante para a eficiente comparação e exploração destes recursos (Chen *et al.*, 2011; Flauzino Neto *et al.*, 2013; Silvério *et al.*, 2013). As características geométricas de NC (como comprimento, diâmetro, e razão de aspecto) obtidos de algumas fontes a partir de diferentes condições de hidrólise ácida estão expressas na tabela 3.

**Tabela 3.** Características geométricas de nanoestruturas obtidas de várias fontes de celulose a partir de diferentes condições de hidrólise ácida: comprimento (L), diâmetro (D), e razão de aspecto (L/D).

Fonte	Condição	(L) (nm)	(D) (nm)	(L/D)	Referência
Algodão	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 45-72 °C, 30 min	100-300	—	—	(Elazzouzi-Hafraoui <i>et al.</i> , 2008)
Casca de soja	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 40 °C, 30 min	122.7	2.77	44	(Flauzino Neto <i>et al.</i> , 2013)
Cascas de galhos de amoeira	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 60 °C, 30 min	—	20-40	—	(Li <i>et al.</i> , 2009)
Fibra de sisal	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 50 °C, 40 min	215	5	43	(Oksman e Sain, 2005)
Bagaço de mandioca	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 60 °C, 40 min	1150	15	76	(Pasquini <i>et al.</i> , 2010)
Celulose microfibrilada	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 44 °C, 130 min	200	5	40	(Pettersson <i>et al.</i> , 2007)
Celulose bacteriana	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 40-104 °C, 1-3h	200 a vários microns	—	—	(Roman e Winter, 2004)
Fibra da casca de banana	Ácido acético/ácido nítrico, 120 °C, 15 min	—	5	—	(Zulluaga <i>et al.</i> , 2007)

A aplicação de materiais celulósicos com dimensões nanométricas em nanocompósitos pode apresentar inúmeras vantagens, como a obtenção de filmes transparentes, podendo ser aplicados em implantes biomédicos, em carreadores de fármacos, em aplicações têxteis, entre outras (Moon *et al.*, 2011; Yano *et al.*, 2005).

Devido à sua baixa toxicidade, os polissacarídeos são muito usados em revestimento de carreadores de fármacos (Durán *et al.*, 2012). NC obtidos por hidrólise em ácido sulfúrico foram submetidos a testes toxicológicos e mostraram ser atóxicos para uma diversidade de células. O uso de NC como carreadores de agentes terapêuticos tem sido explorado e os resultados indicam que esses materiais podem contribuir para um avanço na nanomedicina (Catchmarkk *et al.*, 2011). Também foi relatado que NC foram capazes de se ligar ionicamente a antibióticos solúveis em água, de maneira que a velocidade de liberação das drogas pôde ser controlada por meio de uso de surfactantes. Esses materiais mostraram eficiência ao se ligarem em agentes anticâncer, apresentando

liberação controlada, bem como penetração eficiente nas células cancerígenas (Nobussa *et al.*, 2009).

Atualmente, a principal aplicação dos NC é como agente de reforço na área de nanocompósitos. Mas as aplicações potenciais para os NC incluem praticamente todos os campos tecnológicos como os de embalagens, tintas, revestimentos, cosméticos, filmes antimicrobianos, filmes transparentes, displays flexíveis, implantes biomédicos, produtos farmacêuticos, entrega de droga, têxteis, indústria aeroespacial, indústria automotiva, materiais de construção, moldes para componentes eletônicos, membranas de separação, baterias, supercapacitores, polímeros eletroativos, e muitos outros (Moon *et al.*, 2011; Peng *et al.*, 2011; Podsiadlo *et al.*, 2005; Silvério *et al.*, 2013). Dois exemplos de aplicações específicas dos NC são: (1) solidificação de cristais líquidos para aplicações ópticas, por exemplo, papel de segurança, e (2) o uso dos NC como agentes reforço mecânico para filmes finos de eletrólitos poliméricos para aplicações em baterias de lítio (Moon *et al.*, 2011; Podsiadlo *et al.*, 2005).

Os exemplos acima mencionados destacam a importância dos materiais celulósicos, em específico os NC, nas diversas áreas da nanotecnologia, e indicam que são candidatos promissores para o desenvolvimento de nanocompósitos ambientalmente menos nocivos.

Em 26 de janeiro de 2012, os NC tornaram-se uma realidade comercial, quando a primeira fábrica de demonstração de produção de NC do mundo foi inaugurada no Canadá. A planta é executada pela CelluForce (uma articulação ousada entre FPInnovations e Domtar). No momento a planta piloto está produzindo uma tonelada de NC por dia. A fonte de celulose utilizada no processo é a polpa de madeira (polpa kraft branqueada) ([http://www.fpinnovations.ca/MediaCentre/PressReleases/20120126-celluforce\\_inauguration.pdf](http://www.fpinnovations.ca/MediaCentre/PressReleases/20120126-celluforce_inauguration.pdf)).

NC têm sido isolados a partir de várias fontes vegetais diferentes, tais como polpa de madeira, cânhamo, curauá, madeira de eucalipto, algodão, polpa reciclada, sisal, celulose microcristalina, amoreira, rami, grama, polpa de acácia, fibra de casca de coco, polpa de beterraba doce, capim dourado, *Luffa cylindrica* e ráquis de bananeira (Beck-Candanedo *et al.*, 2005; Cao *et al.*, 2008; Correa *et al.*, 2010; de Mesquita *et al.*, 2010; Dong *et al.*, 1998; Filson *et al.*, 2009; Kvien *et al.*, 2005; Li *et al.*, 2009 a; Lu *et al.*, 2006; Pandey *et al.*, 2008; Pu *et al.*, 2007; Rosa *et al.*, 2010; Samir *et al.*, 2004;

Siqueira *et al.*, 2010 a; Siqueira *et al.*, 2010 b; Teodoro *et al.*, 2011; Zuluaga *et al.*, 2007), e a partir de fontes animais, tais como tunicatos (Berg *et al.*, 2007). Porém, existem apenas algumas publicações que descrevem o isolamento de NC a partir de resíduos da indústria agrícola, tais como casca de soja (Flauzino Neto *et al.*, 2013), sabugo de milho (Silvério *et al.*, 2013), casca de arroz (Rosa *et al.*, 2012) e casca de gergelim (Purkait *et al.*, 2011).

## 2.7. Compósitos e Nanocompósitos

Compósitos são materiais obtidos pela dispersão física de um componente (fase dispersa) em outro componente denominado matriz. As dimensões da fase dispersa podem variar de escala micrométrica à macrométrica e a interface entre as fases deve ser bem definida. As propriedades finais dos compósitos podem ser apenas a soma das contribuições de cada componente, como podem vir a apresentar uma sinergia entre elas, propiciando a obtenção de um material com propriedades distintas dos componentes isolados. Na década de 40, materiais reforçados com fibra de vidro alcançaram o status de *commodity* devido ao seu baixo custo e larga aplicabilidade. Entretanto, a alta densidade apresentada por esse tipo de material trouxe a necessidade de outras opções de carga que gerassem materiais mais leves. Outros aspectos a serem contornados são a alta abrasão dos equipamentos causada pelas cargas, assim como a considerável quantidade de resíduos gerada por esses materiais, uma vez que a fibra de vidro não é eliminada por incineração.

O interesse no uso de fibras naturais para desenvolvimento de compósitos baseia-se em sua natureza renovável e sua vasta fonte de matéria prima. As fibras naturais apresentam boas propriedades mecânicas, incorporam o CO<sub>2</sub> atmosférico durante seu crescimento e não apresentam toxicidade. Além do baixo custo, as fibras podem também ser obtidas a partir de resíduos industriais, como os da produção de etanol (Oksman *et al.*, 2011), tecidos (Karaduman e Onal, 2011), papel (de Rosa *et al.*, 2011) e cascas de frutas (Ibrahim *et al.*, 2010; Macedo *et al.*, 2010). A aplicação de fibras naturais em materiais não é recente, há relatos de uso de algodão ou papel no reforço de resinas fenólicas desde o início do século XX (John e Thomas, 2008). Contudo, devido à grande disponibilidade de materiais industrializados provenientes de combustíveis fósseis, até o fim da década de 80 poucas pesquisas haviam sido desenvolvidas acerca da aplicação de fibras naturais em compósitos. Nos dias de hoje, o uso de fibras naturais no reforço de matrizes poliméricas já é uma prática bem

estabelecida e que vem crescendo, principalmente nos setores automotivos e de construção civil (Rao *et al.*, 2011; Zou *et al.*, 2010).

Nanocompósitos são definidos como compósitos constituídos por reforços ou cargas que possuem pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica. Ao contrário dos compósitos convencionais, os nanocompósitos poliméricos apresentam ganho em propriedades, tais como mecânica, térmica, ópticas, de barreira e de biodegradação a um baixo teor de nanopartículas bem dispersas na matriz (Bondenson e Oksman, 2007; Fukuzumi *et al.*, 2009; Hubbe *et al.*, 2008; Siqueira *et al.*, 2010 c). Concomitantemente ao desenvolvimento de materiais com fibras naturais, estudos têm sido concentrados na obtenção de materiais poliméricos reforçados com nanocargas de celulose, e isso se deve às características citadas anteriormente dos NC serem de fontes renováveis, biodegradáveis, biocompatíveis, de baixo custo, de natureza não abrasiva, de fácil preparação e processamento, possuírem área superficial de vários  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  e elevados valores de módulo elástico (Bondenson *et al.*, 2006; Dufresne, 2006; Samir *et al.*, 2005). Tais características fazem dos NC excelentes candidatos ao uso como carga de reforço (Šturcová *et al.*, 2005). Esta constatação é clara quando se observa a quantidade de publicações relacionadas com NC nos últimos anos, evidenciando o crescente interesse no desenvolvimento de nanocompósitos (Eichhorn *et al.*, 2010; Habibi *et al.*, 2010; Hubbe *et al.*, 2008; Kalia *et al.*, 2011; Moon *et al.*, 2011).

Os nanocompósitos com NC são obtidos pela incorporação física das nanopartículas nas matrizes poliméricas, e as propriedades desses materiais dependem dos NC, da matriz polimérica, da interação entre ambos e, especialmente, da adequada distribuição das nanocargas na matriz. A importância da boa dispersão dos NC nas matrizes poliméricas tem sido relatada por vários pesquisadores como pré-requisito para alcançar resultados desejáveis quando da aplicação dessas nanopartículas como materiais de reforço mecânico (Dufresne *et al.*, 2002; Kvien *et al.*, 2005).

Nanocompósitos carregados com baixíssimas cargas de NC, usualmente entre 0,5 e 10%, que tenham uma boa dispersão e uma interface estável (boa adesão) entre a matriz polimérica e as nanocargas, podem exibir uma melhoria acentuada das propriedades mecânicas (tais como resistência à tração máxima, tensão de ruptura, módulo de Young e módulo de armazenamento), propriedades térmicas e de barreira, e também é possível obter materiais mais leves e mais facilmente recicláveis em comparação aos polímeros puros ou materiais compósitos convencionais (Grunert e Winter, 2002; Paul e Robeson, 2008; Paul e Bucknall, 2000).

A mais atrativa propriedade dos NC são os elevados valores de módulo elástico associados à sua estrutura cristalina, a tabela 4 apresenta valores de módulo de Young e resistência à tração de algumas cargas, mostrando que os NC podem competir em iguais condições com outras cargas.

**Tabela 4.** Valores de resistência à tração e módulo de Young de algumas cargas utilizadas como reforço de matrizes poliméricas (Taipina, 2012).

<b>Material</b>	<b>Resistência à Tração (GPa)</b>	<b>Módulo de Young (GPa)</b>
Nanocristais de Celulose	7,5	150
Nanofibra de celulose	~10	~100
Fibra de vidro	4,8	86
Kevlar	3,8	130
Nanotubo de carbono	11 – 73	270 – 970

Apesar de os NC serem conhecidos e preparados desde a década de 1950, somente em 1995 foram publicados os primeiros trabalhos de Favier e colaboradores, nos quais os NC preparados a partir de tunicatos foram utilizados como reforço em matrizes poliméricas (látex) empregando o método de evaporação do solvente (Favier *et al.*, 1995 a; Favier *et al.*, 1995 b). Atualmente, diferentes nanocompósitos poliméricos têm sido preparados com NC com diferentes técnicas de processamento (Dufresne, 2010; Samir *et al.*, 2005). Porém dentre as técnicas de processamento de nanocompósitos, a evaporação do solvente (*casting*) tem sido a mais utilizada para incorporar os NC, presentes em dispersões, em uma matriz polimérica (Habibi *et al.*, 2010; Rosa, 2012). Entretanto, a elevada concentração de grupos hidroxila na superfície dos NC e a possibilidade de formação de ligações de hidrogênio entre esses grupos produzem uma tendência à aglomeração e ao enovelamento (Wang e Sain, 2007). Por isso, os NC, geralmente obtidos por hidrólise ácida, costumam ser mantidos em suspensão aquosa após o seu isolamento, visando reduzir a interação entre os grupos hidroxila. Sabendo-se que uma boa dispersão dos NC na matriz bem como no solvente utilizado no processamento é um pré-requisito para que os nanocompósitos com

melhora significativa nas propriedades mecânicas sejam obtidos e que os NC apresentam fortes interações por ligações de hidrogênio. Em muitos dos nanocompósitos preparados, os NC passam por algum tipo de modificação, seja ela adsorção de surfactantes ou modificação química (Azzam *et al.*, 2010; Cao *et al.*, 2009; Ljungberg *et al.*, 2006; Morandi *et al.*, 2009; Zoppe *et al.*, 2009). É importante salientar que o principal desafio para a funcionalização química dos NC é conduzir o processo de tal forma que ele só altere a sua superfície, preservando a morfologia original, para evitar qualquer conversão polimórfica e para manter a integridade do cristal (Habibi *et al.*, 2010).

Na literatura, existem trabalhos desenvolvidos com o objetivo de comparar o desempenho de NC e de nanofibras de celulose (NF) como carga de reforço em uma mesma matriz polimérica. Um exemplo é um trabalho de Siqueira e colaboradores que relata o desenvolvimento de nanocompósitos de borracha natural com NC e NF provenientes da fibra de sisal. Essas nanocargas de celulose foram obtidas por meio da associação de tratamentos mecânico, enzimático e químico. Em função da sequência de tratamento a que a fibra de sisal foi submetida, os autores observaram que diferentes tipos e proporções de nanocargas foram isolados. Os autores concluíram que quando a fibra é submetida primeiramente ao processo de hidrólise enzimática e então ao tratamento mecânico, nanocompósitos com maior rigidez são obtidos, comparativamente àqueles obtidos na condição em que a fibra foi processada por tratamento mecânico inicial. Os resultados também apontaram que os nanocompósitos produzidos com cargas de NC apresentaram maior rigidez (Siqueira *et al.*, 2011).

Siqueira e seus colaboradores também desenvolveram nanocompósitos de poli(caprolactona) (PCL) e NC de fibra de sisal pelo método *casting*, sendo avaliada a influência da modificação da superfície dos NC por enxertia de cadeias de N-octadecil-isocianato. Os NC de sisal não modificados exerceram um efeito de reforço limitado devido a sua agregação na matriz de PCL. Entretanto, sua presença aumentou as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), de cristalização e de fusão bem como o grau de cristalinidade da PCL, apontando um efeito de nucleação no sistema. Por outro lado, a modificação superficial dos NC de sisal melhorou a sua compatibilidade com a PCL e a dispersão, além de melhorar significativamente as propriedades mecânicas do nanocompósito em termos de ductilidade e rigidez. As temperaturas características e a

crystalinidade também aumentaram com o aumento da concentração de NC modificados na PCL (Siqueira *et al.*, 2009).

Lin e colaboradores estudaram a incorporação de NC nas matrizes de poli (ácido láctico) (PLA) também pelo método *casting*. Para aumentar a compatibilidade entre as fases, cadeias de PCL foram enxertadas na superfície dos NC. Os nanocompósitos obtidos apresentaram um aumento máximo de 85,5% e 886% na resistência à tração e alongação na ruptura, respectivamente, em comparação com o PLA puro. A concentração ótima de NC encontrada foi de 8%. Os autores explicaram que o grande aumento na alongação do PLA foi devido à formação de uma fase borrachosa pelas cadeias de PCL enxertadas nos NC, o que aumenta a flexibilidade e favorece a transferência de tensões entre as fases do nanocompósito (Lin *et al.*, 2009).

Jiang e pesquisadores prepararam nanocompósitos a partir de poli (3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) (PHBV) e NC via *casting* utilizando dimetilformamida por extrusão/moldagem por injeção. Os nanocompósitos obtidos pelo primeiro procedimento exibiram tensão na ruptura (26,1 contra 14,1 MPa) maiores devido à dispersão homogênea dos NC no PHBV. Enquanto os nanocompósitos obtidos por extrusão e injeção exibiram desempenho mecânico inferior ao PHBV puro, o que foi associado à natureza hidrofílica dos NC que não favoreceu sua dispersão na matriz fundida (Jiang *et al.*, 2008).

As propriedades mecânicas de filmes de amido também podem ser melhoradas pela incorporação de NC. Chen e seus colaboradores desenvolveram nanocompósitos a partir de amido e NC da polpa e casca de pêra, respectivamente. A resistência à tração e o módulo elástico foram 4,1 e 40,3 MPa, respectivamente, para o filme de amido puro, e 7,6 e 415,2 MPa para o filme contendo 10% de NC (Chen *et al.*, 2009 b). No trabalho de Orts e colaboradores o amido foi pré-gelificado por aquecimento de uma solução aquosa, misturado com os NC e processado em uma extrusora. Para a obtenção de filmes a mistura foi submetida ao método *casting*. Um aumento de aproximadamente cinco vezes foi verificado no módulo de Young dos materiais com a utilização de 9% de NC (Orts *et al.*, 2005).

Dufresne e pesquisadores utilizaram NC de sisal em uma matriz de poli (acetato de vinila) (PVAc) e verificaram a formação de uma rede de percolação, responsável pelo aumento das propriedades mecânicas e da estabilidade térmica. Acima do limite de

percolação não foram observados maiores benefícios (de Rodrigues *et al.*, 2006). NC obtidos da palha de trigo foram utilizados como reforço em uma matriz termoplástica de poli (estireno-co-acrilato de butila) utilizando dois métodos de preparação: a) uma mistura da suspensão aquosa dos NC com o látex do copolímero foi liofilizada e moldada; b) usando a mesma mistura, foi feita a evaporação do solvente de modo a formar um filme (*casting*). Foi verificado que o efeito de reforço foi maior no segundo caso. O comportamento foi explicado pela sedimentação da carga durante a evaporação, com formação de uma rede de NC governada pelo mecanismo de percolação (Dufresne *et al.*, 1997 a). Nanocompósitos de poli (cloreto de vinila) (PVC) com NC foram preparados misturando uma suspensão dos NC com uma microssuspensão de PVC, seguida de liofilização. Após adição de plastificante e lubrificante o material foi processado a 180 °C por 5 min e depois prensado, obtendo-se filmes transparentes. Foi observado forte aumento no módulo elástico e na resistência à tração, proporcional à concentração das fibras (até 12,4%), tendo os corpos de prova se tornado esbranquiçados antes da ruptura (Chazeau *et al.*, 1999).

Petersson e colaboradores prepararam um nanocompósito com PLA e NC. O PLA é um poliéster solúvel em clorofórmio. Devido à natureza hidrofóbica do material, os autores modificaram a superfície dos NC adsorvendo *t*-butanol e um surfactante com o objetivo de melhorar a dispersão dos NC no solvente orgânico e aumentar a compatibilidade da nanocarga com a matriz. Imagens obtidas com microscopia de transmissão eletrônica (TEM) mostraram que tanto o *t*-butanol quanto o surfactante melhoram a dispersão dos NC na matriz, o que resultou numa melhora do módulo de armazenamento do polímero em altas temperaturas (Petersson *et al.*, 2007). Um eficiente método utilizado na preparação de nanocompósitos com NC é a deposição camada por camada (Do inglês: *layer-by-layer*) desenvolvida por Decher em 1997 (Decher, 1997). É uma técnica muito simples que tem como base a deposição alternada de polieletrólitos sobre um substrato e pode ser muito interessante em aplicações que envolvam a impermeabilização de superfícies para fins diversos, pois, possibilita uma dispersão homogênea de grandes quantidades de cargas (reforço) pela matriz e o controle estrutural em escala nanométrica, que pode garantir uma melhor transferência de propriedade, como demonstrado por alguns autores, utilizando montmorinólita como nanocarga (Podsiadlo *et al.*, 2007). Podsiadlo e seu grupo de pesquisa relataram a preparação de um compósito multicamada combinando NC com um polication, poli

(cloreto de dimetil dialil amônio) (PDDA), utilizando de deposição camada por camada. Neste estudo, os autores caracterizaram as multicamadas de filmes com alta uniformidade e com um empacotamento denso de NC (Podsiadlo *et al.*, 2005). Cranston e colaboradores descreveram a preparação de filmes automontados altamente orientados através de um forte campo magnético e também por meio da técnica conhecida como *spin coating* (Cranston e Gray, 2006 a; Cranston e Gray, 2006 b). Jean e pesquisadores prepararam filmes finos compostos por camadas alternadas de nanoestruturas de celulose rígida e cadeias de um polímero flexível. Neste trabalho, os autores obtiveram alinhamento dos NC usando suspensões anisotrópicas dos nanocristais (Jean *et al.*, 2008). Mais recentemente, Jean e seu grupo prepararam um nanocompósito verde com base em multicamadas de NC/xiloglucano usando uma interação não eletrostática celulose/hemicelulose. Eles apresentaram uma caracterização detalhada dos filmes finos através de experimentos de refletividade de nêutrons e medidas com microscopia de força atômica (AFM) (Jean *et al.*, 2009).

As técnicas descritas acima apresentam algumas vantagens como a pequena quantidade de material necessária para a preparação dos nanocompósitos, o controle em escala nanométrica e a boa dispersão das nanopartículas pela matriz, porém são técnicas de escala laboratorial. Na indústria a técnica utilizada é a extrusão e apesar de alguns problemas ainda existirem com relação à utilização dos NC nesta metodologia, alguns nanocompósitos tem sido preparados (Alloin *et al.*, 2011; de Menezes *et al.*, 2009; Goffin *et al.*, 2011; Mathew *et al.*, 2006; Oksman *et al.*, 2006). O principal problema é a dispersão homogênea dos NC pela matriz durante o processamento, uma vez que as nanopartículas secas se agregam fortemente. Em 2006, Oksman e colaboradores prepararam o primeiro nanocompósito com PLA e NC obtidos de celulose microcristalina utilizando extrusão. Para melhorar a dispersão, os autores prepararam dispersões concentradas de NC em N,N-dimetilacetamida/cloreto de lítio (DMAc/LiCl) que foram diretamente introduzidas na extrusora durante o processamento. Os autores observaram melhora de até 30% no módulo de Young e 100% na resistência a tensão do material. No entanto, a baixa estabilidade térmica dos NC ficou evidente com a identificação de pontos escuros no nanocompósito, característicos da degradação dos NC ocorrida durante o processamento a 185 °C (Oksman *et al.*, 2006). Mais recentemente, de Menezes e pesquisadores modificaram quimicamente a superfície de NC provenientes de Rami por meio de reações de esterificação com cloretos ácidos

orgânicos com diferentes comprimentos de cadeia alifática. Os materiais obtidos foram utilizados na preparação de nanocompósitos com polietileno de baixa densidade utilizando a técnica de extrusão (de Menezes *et al.*, 2009). Diferentemente do trabalho de Oksman e seus colaboradores os NC modificados foram introduzidos secos durante a extrusão. Os autores verificaram que a homogeneidade do nanocompósito preparado melhorava com o aumento da cadeia alifática do cloreto ácido. Além disso, verificaram uma melhora significativa na capacidade de deformação do material.

Com o objetivo de melhorar as transferências de propriedades da carga para matriz, muitos autores têm funcionalizados NC com longas cadeias poliméricas ou preparado nanocompósitos com os NC covalentemente ligados a matriz polimérica. Morandi e colaboradores funcionalizaram os NC com poliestireno por meio de polimerização *in situ* e utilizaram os materiais como adsorvente de 1,2,4-triclorobenzeno. Devido à maior hidrofobicidade das nanoestruturas, a capacidade de adsorção foi aproximadamente 75% maior em comparação com os NC não funcionalizados (Morandi *et al.*, 2009).

Apesar de uma quantidade enorme de materiais poliméricos serem utilizados na preparação de nanocompósitos com NC, muitos autores tem empregado NC para reforçar biopolímeros devido às características hidrofílicas, fatores ambientais e as propriedades mecânicas relativamente baixas destes materiais em relação aos materiais poliméricos provenientes do petróleo. Na tabela 5 são mostrados alguns dos diferentes bionanocompósitos preparados com NC com a respectiva forma de processamento do nanocompósito e funcionalização dos NC. NC funcionalizados com cadeias poliméricas também têm sido utilizados na preparação de bionanocompósitos. Lu e pesquisadores incorporaram NC obtidos de rami em amido plasticizado com glicerol e tiveram como resposta ótimos resultados dos testes mecânicos (Lu *et al.*, 2006). Flauzino Neto extraíu NC de um resíduo da indústria agrícola, a casca de soja, e utilizou como carga de reforço em matriz de carboximetilcelulose (CMC), obtendo significativa melhora nas propriedades mecânicas do nanocompósito produzido (Flauzino Neto, 2012). Lin e seu grupo de pesquisa funcionalizaram NC com PCL com o auxílio de radiação microondas e os utilizaram como reforço de PLA, verificando uma sensível melhora nas propriedades mecânicas do polímero (Lin *et al.*, 2009).

**Tabela 5.** Métodos de processamento, principais objetivos envolvendo nanocompósitos de biopolímeros preparados com NC não modificados e modificados.

<b>Biopolímero</b>	<b>Processamento</b>	<b>Objetivo</b>	<b>Funcionalização</b>	<b>Referência</b>
Poli (ácido láctico)	Extrusão	Avaliar propriedades mecânicas	não	(Oksman <i>et al.</i> , 2006)
Poli (ácido láctico)	Casting	Avaliar propriedades térmicas	Modificação com <i>t</i> -butanol e surfactante	(Pettersson <i>et al.</i> , 2007)
Poli (ácido láctico)	Casting	Avaliar propriedades térmicas	Poli(caprolactona)	(Lin <i>et al.</i> , 2009)
Poli (hidroxi octanoato)	Casting e liofilização	Avaliar propriedades mecânicas	não	(Dubief <i>et al.</i> , 1999)
Poli (hidroxibutirato)	Casting e extrusão	Avaliar propriedades mecânicas e térmicas	não	(Ten <i>et al.</i> , 2010)
Carboximetilcelulose	Casting	Avaliar propriedades mecânicas	não	(Flauzino Neto, 2012)
Quitosana	Casting	Avaliar propriedades mecânicas	não	(Li <i>et al.</i> , 2009 b)
Proteína de soja	Casting	Avaliar propriedades mecânicas e térmicas	não	(Wang <i>et al.</i> , 2006)
Amido	Casting	Avaliar propriedades mecânicas	não	(Angles e Dufresne, 2000; Angles e Dufresne, 2001)
Amido	Casting	Avaliar morfologia, propriedades mecânicas, térmicas e sensibilidade a água	não	(Cao <i>et al.</i> , 2008)
Colágeno	Camada por camada	Interação e morfologia	não	(de Mesquita <i>et al.</i> , 2011)

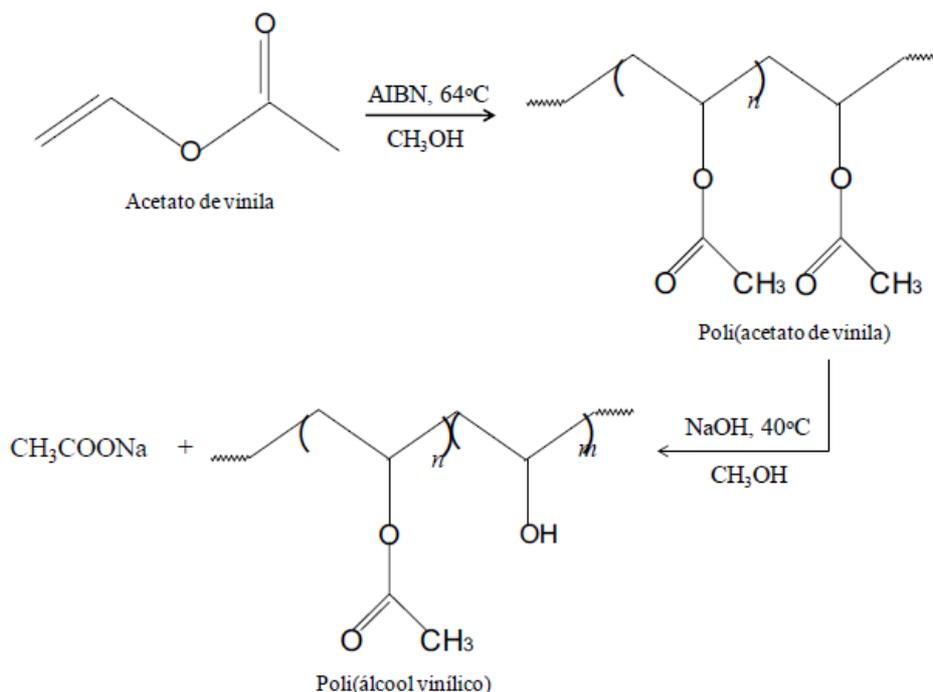
Devido à alta cristalinidade associada às fortes interações intramoleculares apresentada pelas nanocargas de celulose, a difusão de moléculas por entre estes materiais celulósicos é limitada. Por essa razão, esses materiais nanocompósitos vêm sendo também considerados candidatos promissores para atuar como materiais de barreira. Fukuzumi e colaboradores reportaram que a aplicação de NF em PLA foi responsável por uma redução na permeabilidade de oxigênio no material de cerca de 700 vezes em relação ao PLA puro (Fukuzumi *et al.*, 2009). Ainda, NC também podem agir como barreira à umidade para alguns materiais, tais como o amido. Cao e seu grupo de pesquisa fizeram nanocompósitos de NC de cânhamo em matriz de amido termoplástico (TPS) e obtiveram filmes mais resistentes a água e ainda com melhorias nas propriedades térmicas e mecânicas (Cao *et al.*, 2008).

Muitos grupos de pesquisa já estão patenteando seus nanocompósitos produzidos, como é o caso do grupo de Oksman com a patente US 20080108772 A1, a qual apresenta a obtenção de nanocompósitos com NC por meio da mistura de uma solução concentrada de nanocristais com um plastificante líquido. A mistura extrudada resulta em um material com boa aplicação para produção de filmes para embalagem de alimentos, dispositivos biomédicos, entre outros (Oskman *et al.*, 2008). Também é o caso do grupo de pesquisadores de Kotov que detem a patente US 20100098902 A1, que mostra a obtenção de nanocompósitos de celulose por meio da técnica camada por camada (*layer by layer*), em que placas de vidro são submersas em uma solução aquosa de PDDA e, em seguida, submersas em suspensão de nanocristais em ciclos alternados (Kotov *et al.*, 2010).

## **2.8. Poli (álcool vinílico) (PVA) – Sua Síntese, Propriedades Físicas, Químicas e Estruturais**

O PVA é um polímero sintético, solúvel em água, um plástico de grande importância industrial e de maior produção em volume no mundo. O PVA é produzido através da hidrólise alcalina do poli (acetato de vinila) (PVAc), o qual foi um dos primeiros processos de produção de PVA desenvolvido e patenteado na Alemanha em 1924 (Herrmann e Haehnel, 1924). Mais tarde, em 1926 foi produzido o primeiro lote em escala industrial do PVA possuindo diferentes graus de hidrólise e diferentes propriedades. Atualmente, são produzidos industrialmente diversos tipos de PVA, possuindo diferentes graus de hidrólise (GH) e diferentes graus de polimerização (GP).

O PVA é produzido por polimerização do acetato de vinila para PVAc seguido de hidrólise alcalina do PVAc para PVA como está exemplificado na figura 15. Uma vez que a reação de hidrólise não é completa, o grau de hidrólise depende da extensão da reação. Essencialmente o PVA é sempre um copolímero de PVA e PVAc. O PVA comercial está disponível em elevado GH, em geral com GH de 98,5 a 99%. O GH, ou a quantidade de grupos de acetato no polímero, têm influência sobre as propriedades químicas, como a solubilidade e cristalização do PVA (Hassan e Peppas, 2000). O álcool vinílico é um composto bastante instável que se transforma espontaneamente em acetaldeído. Por este motivo o respectivo polímero, solúvel em água, não pode ser obtido diretamente. A figura 15 mostra um esquema da síntese do PVA via hidrólise alcalina do PVAc.



**Figura 15.** Rota sintética para a síntese do PVA através da hidrólise alcalina do PVAc (de Oliveira, 2010).

Atualmente o PVA é produzido por dois métodos (Fernandes, 2005):

- 1) reação do PVAc com uma quantidade estequiométrica de base, em presença de água;
- 2) por reação do PVAc com álcool, metílico ou etílico, na presença de um catalisador ácido ou básico.

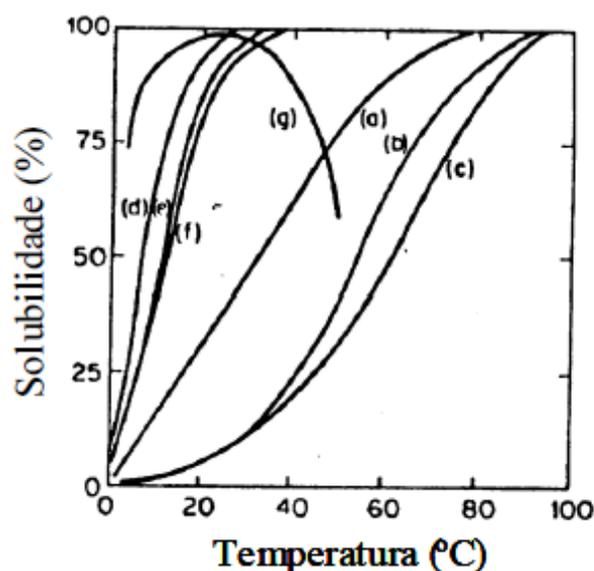
O PVA é o único polímero sintético com segmentos de carbono na cadeia que é biodegradável em condições aeróbias e anaeróbias. Sua degradação foi demonstrada por

Matsumura (Matsumura *et al.*, 1999). Este polímero desperta especial atenção como biomaterial devido a sua transparência, resistência e biocompatibilidade. O PVA é um polímero hidroxilado capaz de formar ligações de hidrogênio intra e intermolecular, apresenta excelentes propriedades mecânicas, de barreira a gases, de resistência a solventes orgânicos e de propriedades térmicas, que variam de acordo com o grau de cristalinidade, que é fortemente dependente do GH e da massa molecular média do polímero (Bispo, 2009; Finch, 1992; Ragahavan, 1995).

O PVA pode ser encontrado comercialmente com cores de branco a amarelo, e na forma de pó ou em grânulos. Quanto ao GH, existem dois tipos principais de classes: os totalmente hidrolisados e os parcialmente hidrolisados; e quanto ao GP existem os de baixa viscosidade (5 cP ou menor), de média viscosidade (20-30 cP) e de alta viscosidade (40-50 cP) (Bispo, 2009; Mansur *et al.*, 2007; Mansur e Mansur, 2009). Os PVAs totalmente hidrolisados, como o nome diz, têm menos do que 1,5% em mols de grupos acetato presentes na molécula, enquanto que os parcialmente hidrolisados contêm pelo menos 20% em mols de grupos acetato residuais. Como o nome poli (álcool vinílico) não denota um composto definido, torna-se difícil atribuir propriedades absolutas a este composto sólido. As propriedades físicas de cada classe de PVA são dependentes do GH, do conteúdo de água e da massa molar (Fernandes, 2005). Os grupos hidroxila deste polímero têm alta afinidade com a água, entretanto, a formação de fortes ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila intra e intermolecular, reduz a solubilidade em água. Por outro lado, os grupos acetato residuais no PVA parcialmente hidrolisado são essencialmente hidrofóbicos e enfraquecem as interações entre os grupos hidroxila adjacentes. Desta forma, a presença desses grupos acetato aumenta a solubilidade em água (Brazel e Pepas, 1999; Toyoshima, 1973).

A figura 16 mostra a solubilidade do PVA em função da temperatura, com diferentes GP e GH. A solubilização do PVA (100% hidrolisado) em água requer temperaturas elevadas devido à alta energia associada à dissolução da fase cristalina. Após a dissolução, o PVA mantém-se em solução aquosa mesmo em temperatura ambiente (Aranha e Lucas, 2001). Além disso, o efeito da temperatura na solubilidade está associado à quebra das ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. Com o aumento da temperatura, as ligações de hidrogênio são rompidas diminuindo-se as forças intra e intermoleculares no polímero e com isso, a solubilidade aumenta. Por outro lado, o aumento da temperatura pode quebrar também as ligações de hidrogênio com a água, diminuindo a solubilidade (Liu *et al.*, 1997; Oliveira *et al.*, 2002). A

solubilidade do PVA hidrolisado 98% (normalmente chamado de totalmente hidrolisado) aumenta bastante quando o GP diminui, mas o parcialmente hidrolisado (88%) é relativamente independente do GP. O PVA 80% hidrolisado é bem mais solúvel em baixas temperaturas que o 88%, mas sua solubilidade decresce rapidamente com temperaturas acima de 40 °C (Toyoshima, 1973). A tabela 6 apresenta algumas propriedades gerais do PVA.



Hidrólise (% mol)	G. P.
(a) 98 -99	500-600
(b) 98 -99	1700-1800
(c) 98 -99	2400-2500
(d) 87 -89	500-600
(e) 87 -89	1700-1800
(f) 87 -89	2400-2500
(g) 78 -81	2000-2100

**Figura 16.** Solubilidade do PVA com diferentes graus de polimerização (GP) e hidrólise em água em função da temperatura (dos Ramos, 2008).

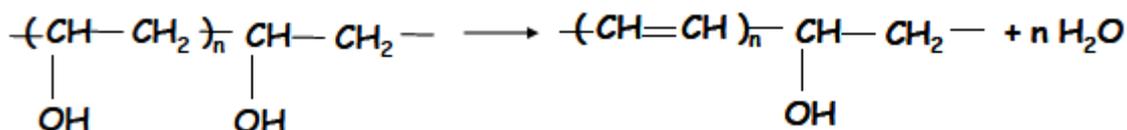
**Tabela 6.** Propriedades Gerais do PVA (dos Ramos, 2008).

Propriedade	Grânulo branco ou pó
Massa específica	0,4 - 0,7
Temperatura de transição vítrea	58°C (parcialmente hidrolisado), 85°C (completamente hidrolisado)
Ponto de fusão	150-190°C (parcialmente hidrolisado) 210-230°C (completamente hidrolisado)
Estabilidade Térmica	Descoloração gradual em 100°C, escurece rapidamente acima de 160°C Decomposição gradual acima de 180°C

### 2.8.1. Propriedades Térmicas do PVA

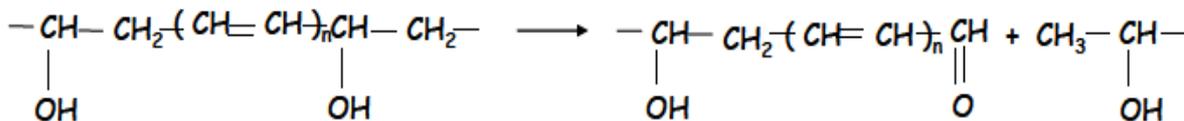
O PVA é um polímero semi-cristalino, apresentando fases amorfa e cristalina, entretanto as interações entre os grupos hidroxila adjacentes aumenta a complexidade na interpretação de suas transições térmicas. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do PVA amorfo fica na faixa de 70 e 80 °C. A partir de dados de  $T_g$ , nota-se que não há uma forte dependência com a taticidade e com o GP. A temperatura de fusão dos domínios cristalinos ( $T_m$ ) depende fortemente da taticidade do polímero e de sua pureza. As temperaturas de fusão do PVA geralmente seguem a seguinte ordem: sindiotático (230-267 °C) > atático (228-240 °C) > isotático (212-235 °C), (Robert *et al.*, 1973). Em relação ao GH, os grupos hidroxila são pequenos o suficiente para se ajustarem nos interstícios do cristal e aumentam a interação inter e intramolecular. O polímero hidrolisado se funde a partir de 232 a 235 °C, enquanto que aqueles com 12% de acetilação apresentam uma  $T_m$  de 195 °C (Miler e Lutzmann, 1985).

Em geral, o PVA quando pirolisado sofre desidratação e despolimerização. Sua estabilidade depende do método de síntese do PVA. A decomposição do PVA pode ser generalizada em dois estágios, o primeiro estágio, o qual começa em torno de 200 °C, envolve principalmente desidratação acompanhada pela formação de alguns produtos voláteis. Os resíduos são predominantemente polímeros com estruturas insaturadas conjugadas. No segundo estágio, o resíduo polieno é degradado em 450 °C para formar carbonetos e hidrocarbonetos. O mecanismo envolvido na decomposição térmica do PVA foi deduzido por Tsuchia e Sumi (Robert *et al.*, 1973). Quando a temperatura atinge 245 °C, a água é retirada da cadeia polimérica, resultando num resíduo com uma estrutura de polieno conjugada, como ilustrado na figura 17.



**Figura 17.** Reação de desidratação do PVA (dos Ramos, 2008).

A cisão de várias ligações carbono-carbono leva à formação de grupos carbonila no final das cadeias. Por exemplo, os grupos aldeídos presentes no final da cadeia provavelmente se originam da reação apresentada na figura 18.



**Figura 18.** Formação de carbonilas terminais no PVA (dos Ramos, 2008).

No segundo estágio da pirólise do PVA, os produtos voláteis consistem principalmente de hidrocarbonetos, isto é, n-alcanos, n-alquenos e hidrocarbonetos aromáticos (Robert *et al.*, 1973).

### 2.8.2. Aplicações do PVA

O PVA possui boa resistência a solventes, óleos e graxas e sua resistência à passagem de oxigênio é superior a de qualquer polímero conhecido. É um dos poucos polímeros semicristalinos solúveis em água, e apresenta boas características interfaciais e mecânicas (Bispo, 2009).

Dentre as principais aplicações do PVA estão o seu uso em fibras, adesivos, emulsificantes, em aplicações na indústria têxtil e de papel, como protetor de colóide (Okaya *et al.*, 1999). A utilização do PVA na indústria têxtil é possível tornando-o insolúvel em água, através de tratamento químico. As fibras de PVA têm maior absorção de água quando comparadas a outras fibras, podendo ser lavadas e secas rapidamente. O PVA tem ótima estabilidade dimensional, sua tenacidade e resistência à abrasão também são boas. O polímero em questão é utilizado na obtenção de membranas anfifílicas para imobilização de enzimas (Aranha e Lucas, 2001) e na obtenção do poli (vinil butiral) (Aranha e Lucas, 2001; Batyrbekov *et al.*, 1998; Isenberg e Wong, 2006; Liu *et al.*, 1997; Okaya *et al.*, 1999).

É utilizado também como adesivo em inseticidas “*sprays*”, usados em plantas para aumentar sua resistência à chuva. Em pequenas quantidades é usado como ligante para pigmentos fosforescentes e corantes em tubos de TV e em aplicações ópticas, como

lentes polarizadoras para óculos. Pode ser empregado ainda em emulsões fotográficas, membranas semipermeáveis, na moldagem e extrusão de alguns materiais poliméricos e em filmes e embalagens para alimentos. O PVA também é empregado em sistemas cuja sensibilidade a luz seja necessária, como em “*silk-screens*” e revestimento em papéis para impressão; como aglutinador ou cimentador de pigmentos fosforescentes; para estabilizar diversos hidrossóis, etc (Fernandes, 2005). Atualmente o PVA tem sido muito utilizado na área de biomateriais, em estudos recentes o mesmo tem sido utilizado como carreador de medicamento, devido às suas propriedades de degradabilidade e não toxicidade (Costa Júnior, 2008; Schwall e Banerjee, 2009). Têm-se desenvolvido membranas de PVA e copolímeros para serem utilizadas como substratos celulares e meniscos artificiais à base de hidrogéis de PVA (Kobayashi *et al.*, 2005; Young e Hung, 2005). O PVA também é aplicado no desenvolvimento de carreadores de drogas (substâncias nanométricas) anticancerígenas, na produção de membranas para separação de misturas azeotrópicas (Fink *et al.*, 2005; Upadhyay e Bhat, 2005; Win e Feng, 2005), etc.

A cristalinidade do PVA é uma propriedade importante que define suas características e aplicações. O PVA com alta cristalinidade é muito utilizado na produção de filmes, fibras e ainda como aditivos para adesivos (pós-polimerização). Já o PVA possuindo baixa cristalinidade é muito utilizado como estabilizante polimérico em reações de polimerização em emulsão e em suspensão (Finch, 1992; Moritani e Okaya, 1998). A cristalinidade do PVA depende principalmente da estrutura molecular, como por exemplo, da estereo-especificidade, da presença de ramificações e da concentração de grupos acetil ( $\text{COOCH}_3$ ) na cadeia polimérica (Lyo e Ha, 2001; Mandelkern, 2002). A utilização do PVA em reações de polimerização em emulsão e em miniemulsão apresenta algumas vantagens quando comparada com a polimerização realizada na presença de surfatantes convencionais, como por exemplo, custo relativamente baixo, comportamento reológico diferenciado do látex, maior resistência à tração dos filmes formados e maior aderência sobre diferentes substratos (Farmer, 1992; Kim *et al.*, 2004 a; Kim *et al.*, 2004 b; Nakamae *et al.*, 1999; Yuki *et al.*, 1991). No entanto, a resistência à água do filme formado é desfavorecida quando comparada com o filme dos látices obtidos na presença de surfatantes (Yuki *et al.*, 2000). Neste caso, a utilização de um PVA modificado com grupos hidrofóbicos é muito atraente do ponto de vista industrial e científico (Kim *et al.*, 2003; Nakamae *et al.*, 1999).

### 2.8.3. Nanocompósitos de PVA com Nanocristais de Celulose:

Materiais poliméricos provenientes de fontes renováveis vêm atraindo grande interesse científico e tecnológico. Entretanto, esta nova classe de materiais poliméricos deve apresentar propriedades, como resistência mecânica, estabilidade térmica, barreira a líquidos e gases, transparência, além de serem, é claro, biodegradáveis para competir com polímeros sintéticos provindos do petróleo (Eichhorn *et al.*, 2010; Flauzino Neto *et al.*, 2013; Habibi *et al.*, 2010; Hubbe *et al.*, 2008; Kalia *et al.*, 2011; Moon *et al.*, 2011; Silvério *et al.*, 2013).

Dentre inúmeros biopolímeros, pode-se citar o PVA. Este biopolímero possui excelentes propriedades de formação de filme e não causa nenhum efeito toxicológico no corpo humano, pois é biocompatível. Filmes feitos deste material têm baixa permeabilidade a oxigênio, são transparentes, possuem boa estabilidade química e térmica, boa resistência mecânica e são biodegradáveis, não representando uma ameaça ao meio ambiente. No entanto, as limitações destas películas incluem: natureza fortemente hidrofílica, a qual empobrece as propriedades de barreira a água e sua estabilidade térmica que apesar de ser considerada boa ( $T_{\text{onset}} \sim 220 \text{ }^\circ\text{C}$ ), pode ser melhorada (Aranha e Lucas, 2001; Bispo, 2009; Brandalise, 2008; de Oliveira, 2010; dos Ramos, 2008; Eichhorn *et al.*, 2010; Fernandes, 2005; Habibi *et al.*, 2010; Hubbe *et al.*, 2008; Kalia *et al.*, 2011; Moon *et al.*, 2011; Pereira, 2010).

Entre as matrizes poliméricas mais utilizadas na preparação de nanocompósitos com NC encontram-se o PVA (Abitbol *et al.*, 2011; Eichhorn *et al.*, 2010; Habibi *et al.*, 2010; Hubbe *et al.*, 2008; Kalia *et al.*, 2011; Moon *et al.*, 2011; Peresin *et al.*, 2010 a; Tang e Liu, 2008). Em 2008, Roohani e pesquisadores desenvolveram nanocompósitos de PVA com diferentes GH e NC de línter de algodão pelo método *casting*, sendo avaliado o reforço e a estabilidade térmica dos nanocompósitos em ambientes úmido e seco. O nanocompósito o qual a matriz de PVA possuía o maior GH foi o que obteve maior reforço mecânico com a inserção das nanocargas, tanto em ambiente úmido e seco. Todas as amostras aumentaram sua  $T_g$  nos dois tipos de umidade relativa do ambiente, porém as amostras condicionadas ao ambiente seco diminuíram a sua  $T_m$  (Roohani *et al.*, 2008). Ainda em 2008, Paralikar e seu grupo de pesquisa produziram membranas nanocompósitas de PVA com reforço de NC de algodão modificados por carboxilação da superfície e também não modificados, através do método *casting*. As

películas foram tratadas termicamente a 170 °C, o que melhorou a densidade de reticulação das mesmas, resultando no aumento das temperaturas de degradação e no aumento da resistência ao transporte de água dos nanocompósitos, tanto no sistema modificado quanto no não modificado. Nos filmes feitos com composição em massa de 10% de NC, 10% de poli (ácido acrílico) (PAA) e 80% de PVA foram obtidos mais do que o dobro da resistência à tração máxima para os nanocompósitos em relação à película de PVA pura, e em relação ao módulo de elasticidade o ganho foi igual ao dobro (Paralíkar *et al.*, 2008). Dois anos mais tarde, em 2010, o grupo de pesquisadores de Peresin desenvolveu nanocompósitos de PVA com nanocargas de NC obtidos de fibras de rami pelo método da eletrofiação do gel obtido da mistura do PVA com os NC e avaliaram propriedades termo-mecânicas das amostras, tendo como resultado melhorias significativas nos módulos elásticos dos nanocompósitos feitos com PVA totalmente hidrolisado; as Tm das amostras também aumentaram, mas não foram de forma significativa (Peresin *et al.*, 2010 b). Em 2011, Cho e Park utilizando a técnica *casting*, produziram nanocompósitos de matriz de PVA enxertadas com NC obtidos de celulose microcristalina; as películas feitas apresentaram melhorias mecânicas e térmicas com o aumento do teor de NC até um valor de 7% em peso. O módulo de armazenamento aumentou significativamente quando apenas 3% de NC foram inseridos na matriz (Cho e Park, 2011). No mesmo ano Shi e colaboradores utilizaram NC extraídos de fibras de Kenaf para incorporar em matriz de PVA via *casting*, e mesmo com 9% de NC em peso inseridos na matriz polimérica obtiveram um nanocompósito com resistência à tensão aumentada em 46% em relação ao filme de PVA puro (Shi *et al.*, 2011). Ainda em 2011, Uddin e seus colaboradores desenvolveram dois tipos de nanocompósitos em matriz de PVA: (1) PVA com NC obtidos de tunicatos; (2) PVA com NC extraídos de algodão. Ambos nanocompósitos foram produzidos pela fiação do gel obtido da mistura do PVA com os NC das duas fontes. Para o primeiro caso observou-se melhorias na estabilidade térmica para conteúdos acima de 7% de NC em peso, e propriedades dinâmico mecânicas como o módulo de armazenamento dinâmico foi melhorado em temperaturas acima da temperatura ambiente, tal reforço foi explicado devido à boa interação interfacial e a alta orientação dos NC na matriz polimérica que proporcionou efetiva transferência de tensão. Para o segundo caso também foi observado alta orientação dos NC de forma paralela as fibras fiadas, resultando no aumento do módulo de armazenamento (em até 165%) nas regiões vítreas e elásticas dos nanocompósitos com o aumento do teor de NC; contudo a estabilidade térmica dos

nanocompósitos diminuiu (Uddin *et al.*, 2011 a; Uddin *et al.*, 2011 b). No ano seguinte, em 2012, Chen e seu grupo de pesquisadores produziram filmes nanocompósitos pela inserção de NC extraídos de resíduos de casca de batata em matriz de PVA através do método *casting*, e com apenas 2% em peso de conteúdo de NC inseridos na matriz polimérica foi possível obter 49% de aumento no módulo de tensão dos nanocompósitos, os quais ainda tiveram sua permeabilidade à água reduzida (Chen *et al.*, 2012).

Por causa das características do PVA de ser solúvel em água e de possuir hidroxilas em sua estrutura que interagem com a superfície dos NC, torna-se mais fácil e prática a incorporação e adesão das nanocargas de celulose (que estão em suspensão aquosa) no polímero para a confecção das películas nanocompósitas via *casting*. Devido a isso e considerando poucas limitações de filmes feitos de PVA, o mesmo foi utilizado como matriz polimérica modelo para os nanocristais de celulose de sabugo de milho (NCSM), e é de grande interesse avaliar o comportamento e o efeito dos NCSM (enquanto nano-cargas) nas propriedades de filmes baseados em PVA, além de promover o desenvolvimento de aplicações novas ou melhoradas para este biopolímero em áreas como embalagens e/ou revestimentos para alimentos (Bispo, 2009; Brandalise, 2008; de Oliveira, 2010; dos Ramos, 2008; Fernandes, 2005; Pereira, 2010; Silvério *et al.*, 2013).

### 3. OBJETIVOS

Os objetivos do presente trabalho foram:

- Avaliar o sabugo de milho enquanto matéria-prima para a produção de NC;
- Extrair e caracterizar NC a partir do sabugo de milho sob diferentes condições de hidrólise ácida (utilizando ácido sulfúrico) de forma a obter um material com um índice de cristalinidade elevado, alta estabilidade térmica e morfologia adequada para ser empregado como agente de reforço na fabricação de nanocompósitos;
- Comparar as características dos NC produzidos a partir do sabugo de milho com outros reportados na literatura;
- Produzir nanocompósitos de NC obtidos do sabugo de milho inseridos em matriz polimérica de PVA;
- Avaliar os NC de sabugo de milho enquanto nanopartículas de reforço quanto a resistência à tração máxima, a temperatura inicial de degradação térmica, propriedade de barreira a água e quanto a transmitância na região do espectro ultravioleta-visível dos filmes nanocompósitos produzidos.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

No presente trabalho, diferentes técnicas foram empregadas para caracterizar as fibras, os nanocristais de celulose e os nanocompósitos produzidos. Em relação às fibras e aos nanocristais as características investigadas foram a composição química, o índice de cristalinidade, a estabilidade térmica, a carga de superfície e a morfologia (forma e tamanho). Já para as películas nanocompósitas foram realizados o ensaio de tração (resistência à tração máxima), de estabilidade térmica (avaliada a temperatura inicial de degradação térmica), de barreira a água e transmitância a luz ultravioleta-visível.

### 4.1. Materiais

Ácido sulfúrico (95,0 – 98,0 % Vetec, P.A.), hidróxido de sódio (Vetec), hidróxido de potássio (Vetec), clorito de sódio ( $\text{NaClO}_2$  80%, Sigma-Aldrich), ácido acético glacial (Synth), membrana de celulose (D9402, Sigma-Aldrich), poli (álcool vinílico) (MM 89,000 – 98,000; 99% hidrolisado) em pó (Sigma-Aldrich). O sabugo de milho foi gentilmente cedido pela empresa JC Rações e Insumos Siderurgicos Ltda (Uberlândia - MG).

### 4.2. Purificação

O sabugo de milho foi triturado em liquidificador industrial e peneirado em peneira de 35 *mesh*. Inicialmente, o sabugo de milho bruto (SM) foi tratado com uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 2% (m/m) durante 4 horas a 100 °C sob agitação mecânica. Em seguida, o material foi filtrado, lavado com água da torneira até que o pH do eluído fosse aproximadamente 7 e posteriormente seco a 40 °C durante 24 horas em uma estufa com circulação de ar. Após este tratamento, as fibras foram branqueadas com uma solução composta de partes iguais (v:v) de tampão acetato (27 g de NaOH e 75 ml de ácido acético glacial, diluídos a 1 L de água destilada) e clorito de sódio aquoso ( $\text{NaClO}_2$  em água a 1,7% m/m). O branqueamento foi realizado a 80 °C durante 6 horas. As fibras branqueadas foram filtradas, lavadas com água da torneira até que o pH do eluído fosse aproximadamente 7 e posteriormente secas a 40 °C durante 24 horas em uma estufa com circulação de ar. O teor de fibra ao longo destes tratamentos químicos foi de cerca de 4-6% (m/m). O material resultante do processo de purificação foi denominado de sabugo de milho purificado (SMP). Estes procedimentos de

deslignificação e branqueamento, também têm sido usados por outros pesquisadores (de Rodriguez *et al.*, 2006; Siqueira *et al.*, 2010 a).

### **4.3. Composição Química**

A seguir estão descritos os procedimentos para determinação da composição química (lignina Klason insolúvel, lignina Klason solúvel,  $\alpha$ -celulose, hemicelulose e cinzas) do sabugo de milho antes (SM) e após o tratamento de purificação química (SMP). Todas as determinações foram realizadas em triplicata para cada amostra.

#### **4.3.1. Teor de Umidade**

O teor de umidade foi determinado em triplicata pelo método da estufa de acordo com a norma TAPPI T264 OM-88 modificada. Uma massa de aproximadamente  $2 \pm 0,01$  g de amostra foi colocada em cadinho previamente seco e tarado. Este conjunto foi condicionado em estufa a  $105 \pm 3$  °C por 2 horas, resfriado em dessecador até temperatura ambiente e pesado. Logo em seguida, o conjunto foi colocado na estufa por mais 1 hora a  $105 \pm 3$  °C e foram repetidos os procedimentos de arrefecimento e pesagem até se atingir massa constante (quando as pesagens sucessivas não diferiram por mais de 0,002 g). Assim o teor de umidade foi calculado como a diferença percentual entre a massa de amostra inicial e a massa de amostra depois do processo de secagem.

#### **4.3.2. Teor de Cinzas**

A determinação do teor de cinzas foi realizada em triplicata e de acordo com norma TAPPI T211 OM-93 modificada. Em um cadinho de porcelana previamente seco e tarado, foi colocada uma massa de aproximadamente 1 g de amostra e o conjunto foi condicionado a temperatura de 800°C em mufla por 2 h. Em seguida o sistema (cadinho + amostra calcinada) foi resfriado em dessecador até temperatura ambiente e pesado. O conteúdo de cinzas foi determinado considerando a percentagem de massa do resíduo (amostra após a calcinação) com relação à massa inicial de amostra seca.

#### **4.3.3. Teor de Lignina Klason Insolúvel**

A determinação do teor de lignina Klason insolúvel foi realizada em triplicata e de acordo com a norma TAPPI T13M-54 modificada. Uma massa de aproximadamente  $1 \pm 0,01$  g de amostra seca foi colocada em almofariz com 15,0 mL de solução de ácido

sulfúrico 72% (m/m) ( $d = 1,6389 \text{ g.mL}^{-1}$ ), macerada exaustivamente e deixada em repouso por 2 horas a temperatura ambiente (contadas a partir da adição de ácido a amostra). Após esse tempo, a mistura foi transferida para um balão redondo de 1 L, diluída com água destilada para a concentração de ácido sulfúrico de 3% (m/m) (adição de água até que a solução tenha um volume total de 575 mL) e aquecida em refluxo por 4 h. Em seguida, filtrou-se a lignina insolúvel em funil de vidro sinterizado n°4, previamente seco e tarado. Coletou-se o filtrado para análise posterior de lignina Klason solúvel. O funil com a lignina insolúvel foi seco em estufa a  $105 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$  por 12 horas, resfriado em dessecador até temperatura ambiente e pesado (em uma balança com precisão de 0,0001g). O conteúdo de lignina insolúvel foi calculado como a percentagem da massa de lignina insolúvel em relação à massa inicial de amostra seca.

#### 4.3.4. Teor de Lignina Klason Solúvel

A quantidade de lignina solubilizada em meio ácido foi quantificada em triplicata para cada amostra por meio da espectroscopia na região do ultravioleta e seguindo a norma TAPPI T13M-54 modificada. As soluções para as análises foram preparadas tomando o filtrado da etapa anterior e diluindo-o com água até a concentração final de  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  de ácido sulfúrico. Uma solução de referência de concentração de  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  foi preparada, a partir do ácido sulfúrico 72%. Foram feitas medidas de absorvância do filtrado nos comprimentos de onda de 215 e 280 nm. A concentração ( $\text{g.L}^{-1}$ ) de lignina Klason solúvel foi calculada pela equação 1:

$$C (\text{g/L}) = [(4,53 A_{215}) - A_{280}] 300 \quad \text{eq. (1)}$$

Em que:

- $C (\text{g.L}^{-1})$  = concentração de lignina Klason solúvel em meio ácido.
- $A_{215}$  = valor da absorvância a 215 nm.
- $A_{280}$  = valor da absorvância a 280 nm.

A equação (1) aplica os mesmos princípios da lei de Lambert-Beer. Os dois valores de absorvância refletem a necessidade de se fazer uma correção para os compostos de furfural gerados durante a hidrólise, que interferem na medição da lignina solúvel. A absorvância em 280 nm é, na verdade, uma correção para os compostos de furfural enquanto que a absorvância em 215 nm é uma medida da concentração de

lignina solúvel. Portanto, a equação (1) é resultante da resolução simultânea de duas equações:

$$A_{280} = 0,68 C_D + 18 C_L \quad \text{eq. (2)}$$

$$A_{215} = 0,15 C_D + 70 C_L \quad \text{eq. (3)}$$

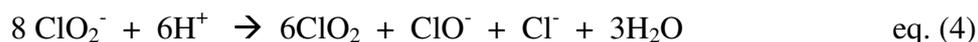
Onde:

- $A_{280}$  = valor da absorvância a 280 nm.
- $A_{215}$  = valor da absorvância a 215 nm.
- $C_D$  = concentração dos carboidratos ( $\text{g.L}^{-1}$ )
- $C_L$  = concentração da lignina solúvel ( $\text{g.L}^{-1}$ )

Os valores 0,68 e 0,15 são as absorvâncias molares dos produtos de degradação dos carboidratos em 280 e 215 nm, respectivamente, e os valores 18 e 70 são absorvâncias molares da lignina solúvel em 280 e 215nm, respectivamente.

#### 4.3.5. Obtenção da Holocelulose

A holocelulose é o produto resultante da extração da lignina e é constituída por celulose e hemiceluloses. Este processo de deslignificação utiliza o clorito de sódio e está baseado na reação entre lignina e  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{ClO}^-$ , produtos estes formados em reações redox de  $\text{ClO}_2^-$  em meio ácido segundo a equação (4).



O procedimento para obtenção da holocelulose foi realizado em triplicata para cada amostra e foi utilizado o método do clorito ácido como descrito por Browning (Browning, 1967). Uma massa de 5 g de amostra seca foi colocada em um erlenmeyer de 250 mL com 100 mL de água destilada. O erlenmeyer foi colocado em banho-maria, a 75 °C e a ele foram adicionados 2,0 mL de ácido acético e 3,0 g de clorito de sódio, nesta ordem, tampando o erlenmeyer para não ocorrer à perda do gás produzido na reação. Após 1 hora, adicionou-se novamente 2,0 mL de ácido acético e 3,0 g de clorito de sódio. Esse processo foi repetido por mais duas vezes. A mistura foi então resfriada a 10 °C, filtrada em funil de vidro sinterizado n°2, previamente seco e tarado, e lavada com água destilada a 5°C até que o resíduo fibroso apresentasse coloração esbranquiçada e o pH do eluído fosse igual ao da água utilizada na lavagem. Em

seguida, o funil com o resíduo fibroso foi seco em estufa a  $105 \pm 3$  °C por 6 horas, resfriado em dessecador e pesado para se quantificar o rendimento da holocelulose.

#### **4.3.6. Teor de $\alpha$ -Celulose**

A celulose distingue-se analiticamente das hemiceluloses pela sua insolubilidade em soluções alcalinas aquosas. A extração sucessiva da holocelulose (preparada pelo método do clorito ácido) com hidróxido de potássio 5 e 24 % resulta em valores que, somados, representam a fração de hemiceluloses, logo o resíduo fibroso após as duas extrações é designado  $\alpha$ -celulose (Browning, 1967). Transferiu-se 3,0 g de holocelulose seca para um erlenmeyer de 250 mL, adicionou-se 100 mL de solução de KOH (5%) e fez-se uma atmosfera inerte pelo borbulhamento de gás nitrogênio, durante os cinco minutos iniciais da extração para evitar a oxidação da celulose. O erlenmeyer foi vedado e mantido em agitação constante por 2 horas. A mistura foi então filtrada em funil de vidro sinterizado nº 2, lavada com 50 mL de solução de KOH (5%) e em seguida com 100 mL de água destilada. O resíduo fibroso retido no funil foi transferido novamente para o Erlenmeyer de 250 mL. O mesmo procedimento de extração foi repetido utilizando solução de KOH (24 %). Para lavagem do resíduo fibroso retido no funil, utilizou-se 25 mL de solução de KOH (24%), 50 mL de água destilada, 25 mL de ácido acético (10%) e 100 mL de água destilada, respectivamente. Após a extração dos componentes solúveis em soluções aquosas de hidróxido de potássio, o resíduo fibroso foi lavado com água destilada até que o filtrado apresentasse pH neutro. O resíduo foi então lavado com 50 mL de acetona, seco a  $105 \pm 3$  °C por 6 horas, e pesado. O conteúdo de  $\alpha$ -celulose foi determinado como a percentagem da massa de resíduo em relação a massa inicial de amostra seca, levando em conta o rendimento calculado na obtenção da holocelulose. O teor de  $\alpha$ -celulose foi determinado em triplicata para cada amostra.

#### **4.3.7. Teor de Hemiceluloses**

O conteúdo de hemiceluloses foi determinado como a percentagem da diferença entre os teores de holocelulose e  $\alpha$ -celulose em relação à massa inicial de amostra seca, levando em conta o rendimento calculado na obtenção da holocelulose.

#### 4.4. Extração de Nanocristais de Celulose

Após a purificação, o SMP foi triturado com um liquidificador e passado através de uma peneira de 35 *mesh*. A hidrólise foi realizada a 45 °C durante 30 min, 60 min e 90 min sob agitação vigorosa e constante. Para cada grama de SMP foram utilizados 15 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 60% m/m (9,17 M). Imediatamente após a hidrólise, a suspensão foi diluída 10 vezes com água fria ( $\pm 5$  °C) para parar a reação de hidrólise, e centrifugada por 10 min a 7500 rpm para remover o excesso de ácido. O precipitado foi então dialisado contra água da torneira até pH neutro (4 dias) para remoção dos grupos sulfatos que não reagiram, sais e açúcares solúveis. Subsequentemente, a suspensão resultante do processo de diálise foi tratada com um sonicador durante 10 min (pulso utilizado: 5 seg. On e 2 seg. Off, sendo a energia acústica aplicada em torno de 16.000 J). A suspensão coloidal foi armazenada sob refrigeração a 4 °C com a adição de algumas gotas de clorofórmio e hipoclorito de sódio, para evitar o crescimento de bactérias e fungos. Os nanocristais de celulose de sabugo de milho (NCSM) foram rotulados como NCSM<sub>30</sub>, NCSM<sub>60</sub> e NCSM<sub>90</sub> dependendo do tempo de hidrólise.

#### 4.5. Análise de Birrefringência

Uma alíquota da suspensão aquosa dos NCSM<sub>60</sub> ( $5 \times 10^{-3}$  g.ml<sup>-1</sup>) foi colocada em um tubo de ensaio de vidro, este tubo foi colocado em frente a uma fonte de luz polarizada e então fotografado com uma câmera equipada com um filtro de luz polarizada.

#### 4.6. Análise Gravimétrica

Os rendimentos das hidrólises foram calculados secando alíquotas, de volume conhecido, das suspensões de NCSM a 105 °C durante 12 horas numa estufa com circulação de ar.

#### 4.7. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho do SM, SMP e NCSM<sub>30</sub> foram obtidos utilizando o método do disco de KBr e um espectrofotômetro Shimadzu IR Prestige-21. As amostras foram maceradas e misturadas com KBr em uma proporção mássica de 1:100 para preparar as pastilhas. Os espectros foram obtidos com 32 varreduras e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>.

#### 4.8. Análise Elementar

A análise elementar foi realizada para determinar o teor de enxofre antes e depois das hidrólises utilizando um analisador elementar Analyzer 2400-CHNS/O da Perkin Elmer.

#### 4.9. Difração de Raios-X (DR-X)

Os difratogramas de raios-X para SM, SMP, NCSM<sub>30</sub>, NCSM<sub>60</sub> e dos NCSM<sub>90</sub> foram obtidos a temperatura ambiente, com intervalo de  $2\theta$  de 5 a 40°, velocidade de varredura de 2°/min e resolução de 0,02°. O aparelho utilizado foi um difratômetro Shimadzu LabX XRD-6000, operando a uma potência de 40 kV com 30 mA de corrente e radiação de Cu K $\alpha$  (1,5406 Å). Para esta análise, todas as amostras foram secas a 50°C durante 12 horas em uma estufa com circulação de ar. O índice de cristalinidade relativo (ICr) dos materiais foram determinados pelo método de Segal (Segal, 1959), como mostrado na Equação (5):

$$\text{ICr} = [(I_{002} - I_{\text{am}})/I_{002}] \times 100 \quad \text{eq. (5)}$$

Nesta equação, ICr expressa o grau relativo de cristalinidade, onde  $I_{002}$  é a intensidade de difração máxima (em unidades arbitrárias) do plano 002 ( $2\theta = 23,0^\circ$ ), e  $I_{\text{am}}$  é a intensidade de difração em  $2\theta = 18,0^\circ$ .  $I_{002}$  representa as regiões cristalinas e amorfas, enquanto  $I_{\text{am}}$  representa apenas a parte amorfa.

#### 4.10. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A morfologia do SMP foi avaliada em um microscópio JSM-7500F JEOL. As amostras foram fixadas no porta-amostras e revestidas com uma camada de carbono (1-10 nm de espessura) e, em seguida observadas com uma tensão de aceleração de 2-10 kV. As dimensões das amostras foram determinadas usando o software Image J como processador de imagens.

#### 4.11. Microscopia de Força Atômica (AFM)

As medidas de AFM foram realizadas com um equipamento Shimadzu SPM-9600 para avaliar a morfologia dos NCSM<sub>30</sub>, NCSM<sub>60</sub> e NCSM<sub>90</sub>. Uma gota da suspensão diluída de NCSM foi depositada sobre uma superfície de mica recém clivada e seca com nitrogênio. As imagens de AFM foram obtidas à temperatura ambiente no

modo dinâmico (ou não-contato), com uma velocidade de varredura de 1 Hz, utilizando ponteiros de Si com um raio de curvatura inferior a 10 nm e uma constante elástica de  $42 \text{ N.m}^{-1}$ . Os diâmetros dos nanocristais foram determinados utilizando o software VectorScan (software próprio do equipamento). Para eliminar o efeito de convolução entre a ponta da sonda e as nanopartículas os diâmetros dos nanocristais foram estimados medindo as suas alturas, logo se assumiu que os NCSM<sub>30</sub>, NCSM<sub>60</sub> e NCSM<sub>90</sub> possuíam formato cilíndrico (Beck-Candanedo et al., 2005). Cem nanocristais foram escolhidos aleatoriamente e duas medições de altura para cada nanocristal foram feitas para determinar o diâmetro médio dos NCSM<sub>30</sub>, NCSM<sub>60</sub> e NCSM<sub>90</sub>.

#### 4.12. Análise Termogravimétrica

As estabilidades térmicas do SM, SMP, NCSM<sub>30</sub>, NCSM<sub>60</sub>, NCSM<sub>90</sub>, dos nanocompósitos de PVA/NCSM<sub>60</sub> com 3% e 6% de nanocargas (PVA/3%NCSM<sub>60</sub> e PVA/6%NCSM<sub>60</sub>) e do filme de PVA puro foram avaliadas com o auxílio de um equipamento Shimadzu DTG-60H. As amostras com massa entre 5 e 7 mg foram colocadas em um porta-amostra de alumina e aquecidas de 25 até 600 °C a uma razão de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$  sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de  $30 \text{ mL.min}^{-1}$ .

#### 4.13. Preparação dos Filmes Nanocompósitos

Diferentes alíquotas das suspensões de NCSM<sub>30</sub>, NCSM<sub>60</sub>, NCSM<sub>90</sub> e de uma solução aquosa de PVA a 1% (m/v) foram misturadas e homogeneizadas por tratamento com ultra-som durante 5 min (pulso utilizado: 5 seg. On e 2 seg. Off, sendo a energia acústica aplicada em torno de 9.000 J). As proporções mássicas dos NCSM<sub>60</sub> para PVA foram controladas em 3:97, 6:94 e 9:91 respectivamente. Para os NCSM<sub>30</sub> e NCSM<sub>90</sub> esta proporção foi de 3:97. Todos os filmes nanocompósitos de PVA/NCSM foram preparados por *casting*, a 35 °C durante 24 h em uma estufa com circulação de ar e logo em seguida armazenadas em sacos herméticos. A massa final de todos os nanocompósitos foi de 0,7 g. Similarmente a preparação dos nanocompósitos foi produzido um filme de PVA puro para comparação de resultados.

#### 4.14. Ensaio de Tração

A resistência à tração máxima (RTM) dos nanocompósitos e do filme de PVA puro foi medida com o auxílio de uma máquina de ensaios universal (MTS - 810

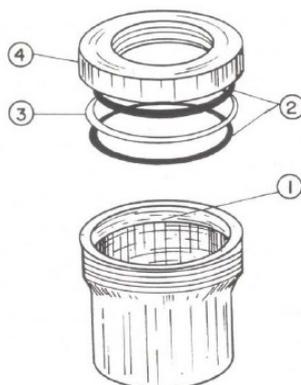
Sistema de teste de material). As dimensões das amostras foram  $\sim 30 \mu\text{m}$  de espessura,  $\sim 7,00 \text{ mm}$  de largura e  $30 \text{ mm}$  de comprimento. A taxa de deformação utilizada foi de  $1 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$  e a célula de carga usada foi de  $1\text{kN}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . O aparelho foi previamente calibrado e foram feitas 5 medidas para cada amostra a fim de obter uma reprodutibilidade dos resultados.

#### **4.15. Transmitância Óptica (Tr)**

Transmitâncias ópticas (Tr) do filme de PVA e dos filmes nanocompósitos de PVA/3%NCSM<sub>60</sub>, PVA/6%NCSM<sub>60</sub> e PVA/9%NCSM<sub>60</sub> foram medidas com um espectrofotômetro ultravioleta-visível (UV-250 1PC- SHIMADZU) na faixa de comprimentos de ondas de  $200$  a  $800 \text{ nm}$  e uma largura de banda espectral de  $0.5 \text{ nm}$  foi utilizada. Três amostras foram utilizadas para caracterizar cada material. A transmitância do ar foi tomada como referência. A espessura dos filmes produzidos variou de  $0.045$  a  $0.050 \text{ mm}$ . A transmitância óptica (Tr), obtida das triplicatas realizadas, de cada nanocompósito produzido foi corrigida levando em conta a espessura média dos mesmos. Todas as Tr foram normalizadas em relação à espessura média do filme de PVA puro.

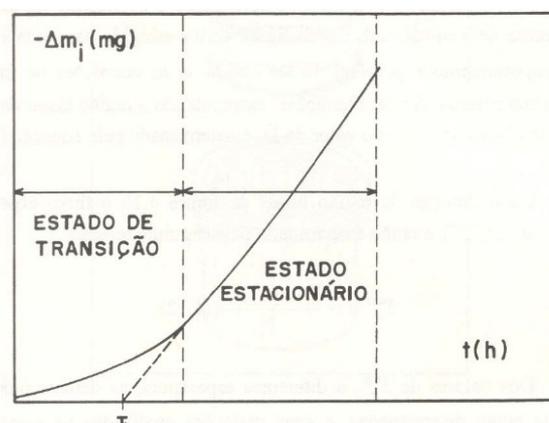
#### **4.16. Ensaio de Permeação ao Vapor de Água (PH)**

A análise de permeação ao vapor de água foi realizada em duplicata utilizando os respectivos filmes: PVA puro, PVA/3%NCSM<sub>60</sub>, PVA/6%NCSM<sub>60</sub> e PVA/9%NCSM<sub>60</sub>. Os filmes foram recortados em forma de círculos com diâmetros de  $3,1 \text{ cm}$  cada e espessura variando de  $3,05 \times 10^{-03} \text{ cm}$  —  $5,81 \times 10^{-03} \text{ cm}$ . O sistema de PH funciona da seguinte maneira: o filme polimérico é selado no topo de um copo, denominado Copo de Payne, e o esquema está apresentado na figura 19.



**Figura 19.** Célula de pesagem (Copo de Payne) para as medidas de transporte de vapor de água. 1) borda interna para selagem do filme polimérico; 2) anéis de borracha; 3) anel de alumínio; 4) tampa do copo (Morelli, 2009).

Nesse copo de Payne foi colocada água destilada, o filme polimérico e na ordem um anel de borracha, um anel de metal e um anel de borracha. O copo, após montado, é colocado em uma câmara selada, chamada de câmara isopiéstica (umidade relativa constante), tendo em seu interior um agente dessecante, no caso o óxido de fósforo (pentóxido) que gera uma gradiente de pressão, permitindo a permeação ao vapor d'água através do filme polimérico. Os copos são pesados inicialmente a cada 30 minutos e posteriormente a cada 24 horas e assim a quantidade de água ou variação da massa perdida ( $m$ ) que passa pelo filme é diretamente proporcional a perda de água que flui através do filme e é determinada pela pesagem do sistema. A figura 20, de forma ilustrativa, mostra as duas etapas da análise, ou seja, o estado de transição e o estado estacionário. O estado de transição é definido como sendo aquele em que a variação de massa perdida ainda não atingiu um comportamento constante. E o estado estacionário é definido como o tempo necessário para que o sistema atinja uma constância, ou seja, o fluxo de permeante (equação 6) através do material é constante.



**Figura 20.** Representação teórica da variação da massa perdida ( $\Delta m$ ) em função do tempo ( $t$ ) para uma amostra qualquer (Morelli, 2009).

Para se obter o valor de  $\Delta m/\Delta t$  traça-se uma linha nos pontos onde se encontra a fase estacionária e dela obtêm-se o valor do coeficiente angular ( $\Delta m/\Delta t$ ).

Através do fluxo (J) determinado pela variação temporal da massa corrigida pela área do filme exposta e com uso da 1ª Lei de Fick, que é a proporcionalidade entre o fluxo de matéria e o gradiente de concentração, pode-se determinar o coeficiente de permeabilidade ao vapor d'água (PH):

$$\left(\frac{\Delta m}{\Delta t}\right) \cdot \frac{1}{A} = J \quad \text{eq. 6}$$

Onde  $\Delta m$  é a massa perdida,  $\Delta t$  é a variação do tempo, A é a área da matriz polimérica, transversal à permeação e J é o fluxo.

Partindo da primeira Lei de Fick e da teoria do estado estacionário (Atkins, 1990) obteve-se a relação do fluxo (J) com a permeabilidade, dada na equação 7.

$$J = PH \cdot \frac{[\Delta P_v(T)]}{L} \quad \text{eq. 7}$$

Onde novamente J é o fluxo, PH é a permeabilidade do material em relação ao vapor d'água,  $\Delta P_v(T)$  é a diferença de pressão de vapor em uma dada temperatura e L é a espessura da amostra. Para obter uma unidade expressa em  $\text{cm}^2/\text{s}$  foi necessário, utilizando a equação dos gases ideais, corrigir o termo  $\Delta P_v$  por  $\Delta P_v/RT$ . Assim, a equação 7 é expressa pela equação 8, onde T é  $25,0 \pm 1,0$  °C,  $\Delta P_v$  é 23,76 mmHg e R é  $62,32 \times 10^3$  mmHg  $\text{cm}^3 / \text{K mol}$ .

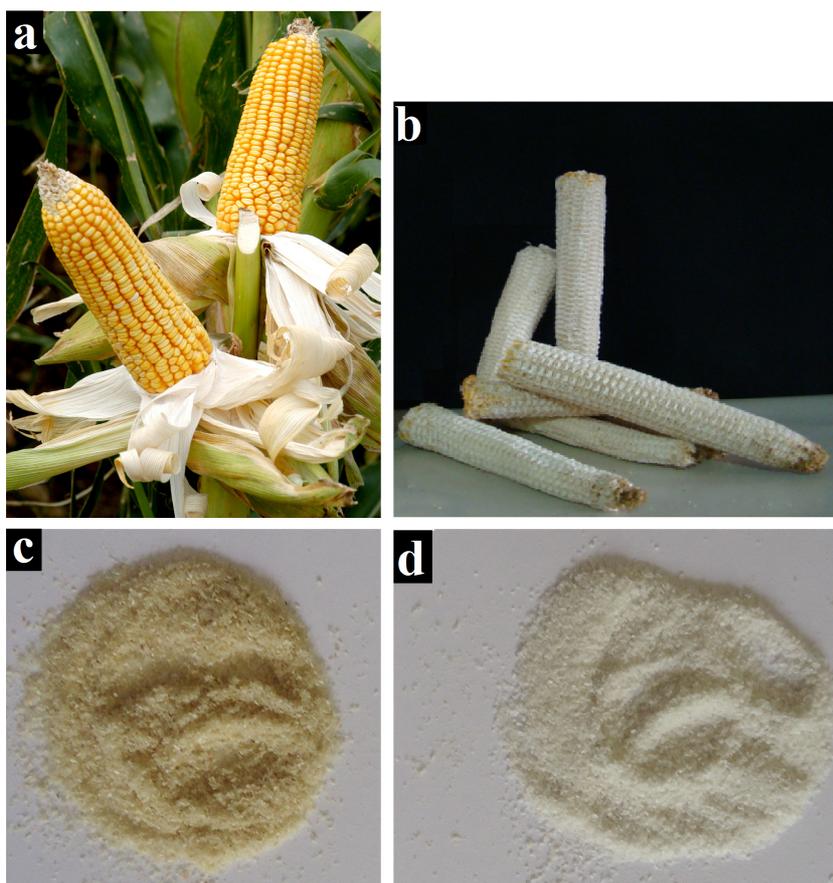
$$J = PH \cdot \frac{[\Delta P_v(T)]}{RTL} \quad \text{eq. 8}$$

Todos os resultados foram apresentados com os valores médios das medidas obtidas das duplicatas realizadas para cada filme testado.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Purificação, Composição Química e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O tratamento com a solução alcalina diluída foi realizado para solubilizar ligninas e hemiceluloses (Dufresne *et al.*, 1997 b), enquanto que o branqueamento foi aplicado para remover a lignina residual (de Rodriguez *et al.*, 2006; Wang *et al.*, 2007 b). O rendimento da purificação foi de 41% (calculado com base na massa inicial seca do SM), este valor está próximo aos valores de rendimento encontrados para a purificação de casca de soja (46%) e de folha de abacaxi (40%) (Flauzino Neto, 2012; dos Santos, 2013). A figura 21 mostra as fotografias de duas espigas de milho (a); de alguns sabugos de milho (b); do sabugo de milho antes do tratamento de purificação (SM) (c) e do sabugo de milho após o tratamento de purificação (SMP) (d). A coloração do material após a purificação indica que houve remoção de componentes não-celulósicos.



**Figura 21.** Fotografias de duas espigas de milho (a); de alguns sabugos de milho (b); do sabugo de milho antes do tratamento de purificação (SM) (c) e do sabugo de milho após o tratamento de purificação (SMP) (d).

Os teores de umidade encontrados para o SM e SMP foram  $8,0 \pm 0,6$  e  $4,3 \pm 0,3$ , respectivamente. Na tabela 7 estão os valores das composições químicas encontradas para SM e SMP neste estudo. Considerando que muitos fatores podem influenciar a composição química de um material lignocelulósico, por exemplo: diferenças genéticas, diferenças na cultura (época de plantio, tipo de adubação) e fatores ambientais (temperatura, água, clima, alimentação), os valores encontrados para os principais componentes do SM estão expostos na tabela 8 juntamente com outros valores reportados na literatura para o sabugo de milho (de Aguiar, 2010; Kumar *et al.*, 2010).

**Tabela 7.** Principais constituintes do SM e do SMP. Os resultados são relativos às massas de amostras secas e estão expressos como % média  $\pm$  desvio padrão.

	$\alpha$ -Celulose	Hemiceluloses	Lignina Klason Insolúvel	Lignina Klason Solúvel	Lignina Total	Cinzas	Total da matéria seca
<b>SM</b>	$31,2 \pm 3,1$	$43,1 \pm 4,0$	$13,3 \pm 1,65$	$3,20 \pm 0,35$	$16,51 \pm 2,00$	$2,00 \pm 0,26$	92,8
<b>SMP</b>	$65,6 \pm 4,2$	$25,3 \pm 4,0$	$3,20 \pm 1,26$	$0,20 \pm 0,07$	$3,40 \pm 1,33$	$1,30 \pm 0,11$	95,6

**Tabela 8.** Principais constituintes do SM encontrados na literatura básica. Os resultados são relativos às massas de amostras secas e estão expressos como %.

$\alpha$ -Celulose	Hemiceluloses	Lignina Total	Cinzas	Referência
$31,2 \pm 3,1$	$43,1 \pm 4,0$	$16,51 \pm 2,00$	$2,00 \pm 0,26$	(Silvério <i>et al.</i> , 2013)
31,7	34,7	20,3	-----	(de Aguiar, 2010)
34,5	38,6	14,0	2,2	(Kumar <i>et al.</i> , 2010)

A soma da percentagem de celulose, hemicelulose, lignina e cinzas para o SM corresponde a 92,8 % da matéria seca total, indicando que existem outros componentes como, por exemplo, extrativos. Como mostrado na tabela 7, após a purificação, a composição química do SMP ficou com um bom teor de celulose e menores teores de hemiceluloses e principalmente ligninas. A soma da percentagem de celulose, hemicelulose, lignina e cinzas para a SMP corresponde a 95,6 % da matéria seca total, portanto, a purificação não só removeu parte das hemiceluloses, lignina e cinzas, mas também pode ter removido outros componentes, tais como extrativos.

Pode ser notado que as percentagens de remoção de massa dos componentes principais do SM devido ao processo de purificação foram de 13,8, 75,9 e 79,4% para  $\alpha$ -

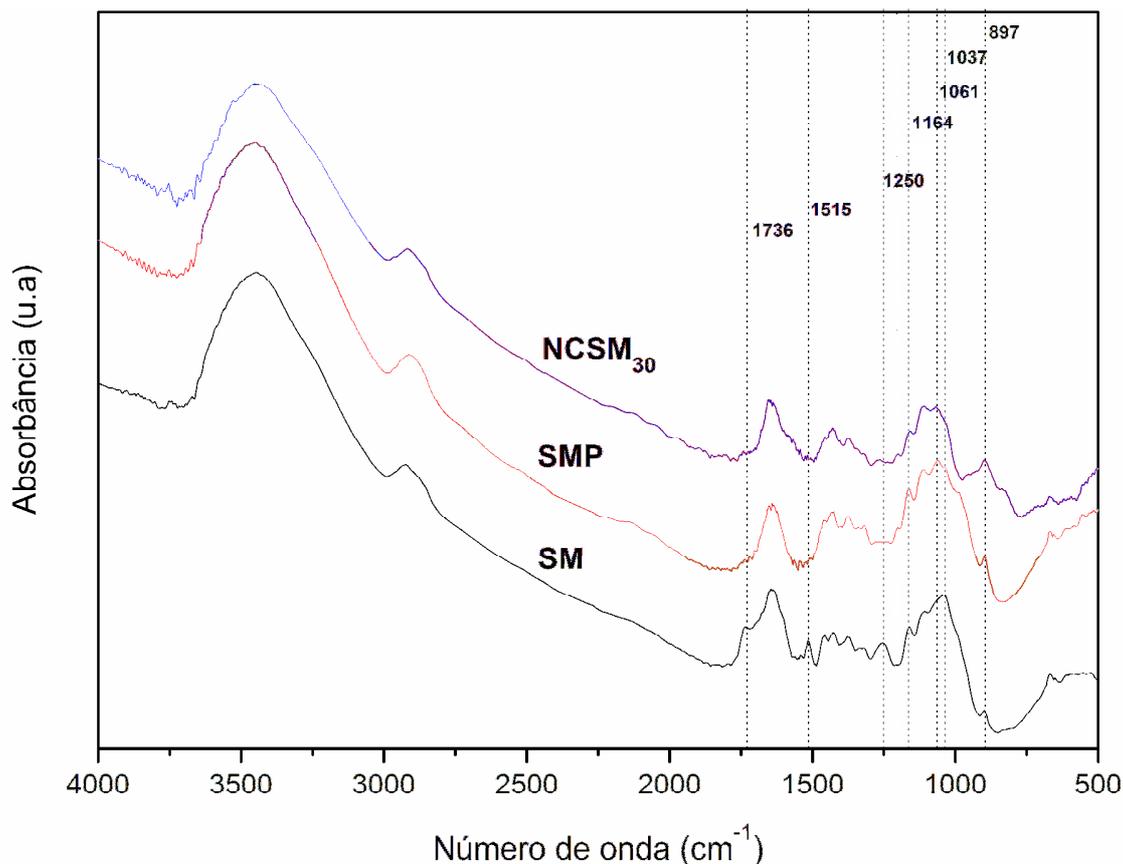
celulose, hemicelulose e lignina, respectivamente. A perda de massa de celulose pode ser relacionada com dois fatores: (i) a quebra de cadeias de celulose durante os processos de purificação e branqueamento e (ii) a perda de material inerente aos vários processos de filtração e de transferência de massa realizados. O processo de purificação foi efetivo porque removeu bastante os constituintes não-celulósicos e principalmente a lignina, que age como um aglutinante natural dificultando o ataque ácido, portanto, a composição química do SMP ficou adequada para a extração de NC por hidrólise ácida.

A Figura 22 mostra os espectros de FTIR do SM, SMP e dos NCSM<sub>30</sub>. No espectro do SM, o pico ao redor de 1736 cm<sup>-1</sup> corresponde principalmente à vibração da ligação C=O dos grupos carbonil e acetil das hemiceluloses e ligninas. No mesmo espectro a banda perto de 1250 cm<sup>-1</sup> corresponde à deformação assimétrica axial de =C–O–C, a qual é geralmente observada quando grupos como éter, éster e fenol estão presentes (Siqueira *et al.*, 2010 b). Estes picos quase desaparecem nos espectros de SMP e NCSM<sub>30</sub>. Isto pode ser explicado pela redução do teor de hemiceluloses e principalmente ligninas pelos tratamentos químicos.

No espectro de SM, o pico em 1515 cm<sup>-1</sup> é indicativo da presença de lignina e é atribuído à vibração do esqueleto aromático C=C (Sun *et al.*, 2005; Xiao *et al.*, 2001). Nos espectros de SMP e NCSM<sub>30</sub> este pico foi reduzido significativamente devido à redução de ligninas pelos tratamentos químicos.

O pico em 1164 cm<sup>-1</sup>, que aparece em todos os espectros de FTIR, corresponde ao estiramento assimétrico de C–O–C de hemiceluloses e ligninas. A banda larga em 1037 cm<sup>-1</sup> é atribuída à ligação de grupos éteres (C–O–C) em ligninas e hemiceluloses. A intensidade destes picos foi enfraquecida depois do tratamento de hidrólise ácida, devido à remoção de principalmente de hemiceluloses (Cherian *et al.*, 2008; Rosa *et al.*, 2010).

Os picos em 1061 e 897 cm<sup>-1</sup> estão associados com os estiramentos C-O e C-H da celulose (Alemdar e Sain, 2008), o primeiro pico fica mais evidente nos espectros de SMP e NCSM<sub>30</sub>, já o segundo pico aparece em todos os espectros. Devido à grande redução do teor de ligninas e hemiceluloses no material purificado, o mesmo ficou com um bom teor de celulose, confirmando assim que o SMP foi mesmo adequado para a extração dos NC.



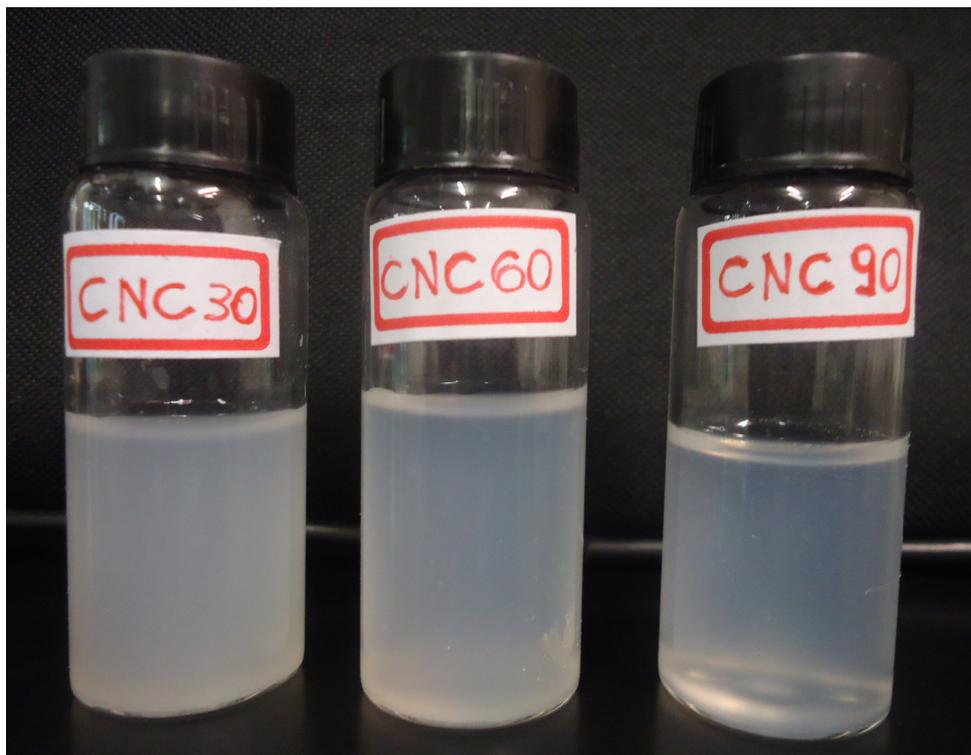
**Figura 22.** Espectro de FTIR do SM, SMP e dos NCSM<sub>30</sub>.

## 5.2. Extração de Nanocristais de Celulose e Análise Elementar

Os rendimentos das hidrólises, com relação à quantidade de massa inicial das fibras secas de SMP, para NCSM<sub>30</sub>, NCSM<sub>60</sub> e NCSM<sub>90</sub> foram de 57, 50 e 46 % respectivamente; estes valores são consistentes com os rendimentos das hidrólises obtidas das fibras de bagasso de cana de açúcar branqueadas (58% e 50% para hidrólises de 30 e 75 minutos respectivamente) (Teixeira *et al.*, 2011); consistentes também com o rendimento da hidrólise realizada durante 75 minutos para fibras de algodão coloridas (52%) (Teixeira *et al.*, 2010 a).

Como visto na seção 2.7 a hidrólise com ácido sulfúrico gera suspensões aquosas estáveis de NC, os quais ficam carregados negativamente e tendem a não se agregarem. Durante o processo de hidrólise ocorre uma reação de esterificação nos grupos hidroxila da superfície dos NC, e então os grupos sulfatos são introduzidos e estabilizam a suspensão aquosa por forças de repulsão aniônicas (figura 14) (Beck-Candanedo *et al.*, 2005; Lima e Borsali, 2004; Silva e D'Almeida, 2009).

As condições de hidrólises usadas levaram à obtenção de suspensões aquosas homogêneas e estáveis como pode ser visto na figura 23.

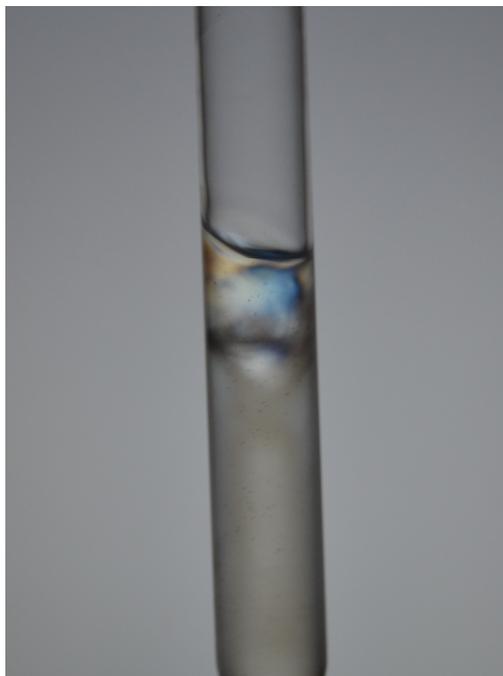


**Figura 23.** Suspensões coloidais dos NCSM resultantes. NCSM<sub>30</sub> (esquerda), NCSM<sub>60</sub> (centro) e NCSM<sub>90</sub> (direita).

Os resultados das análises elementares permitiram calcular a concentrações de grupos sulfato para SM, NCSM<sub>30</sub>, NCSM<sub>60</sub> e NCSM<sub>90</sub> que foram de 0; 134,1; 208,9 e 268,2 mmol de  $\text{SO}_4^- \cdot \text{Kg}^{-1}$  de material, respectivamente. Estes resultados confirmam que o aumento no tempo de hidrólise com ácido sulfúrico resultou em NCSM com maior carga de superfície devido à incorporação dos grupos sulfato. Todas as condições de hidrólise utilizadas conduziram a obtenção de suspensões aquosas homogêneas e estáveis (figura 23), devido à presença dos grupos sulfato na superfície dos NCSM.

A figura 24 mostra uma fotografia de uma suspensão aquosa diluída de NCSM<sub>60</sub> ( $5 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ ), observada entre dois filtros polarizadores. Isto mostra o caráter de birrefringência dos NC tratados com o ácido sulfúrico, como reportado por (Marchessault *et al.*, 1959). A birrefringência foi usada para confirmar a presença de NCSM isolados na suspensão aquosa e é considerado por alguns autores como um bom critério de dispersibilidade em suspensões (Silva e D'Almeida, 2009). Esta birrefringência resulta de dois fatores: (1) uma forma anisotrópica estrutural de celulose

e (2) uma anisotropia resultante do alinhamento dos nanocristais sob fluxo, geralmente operada antes da observação.



**Figura 24.** Fotografia de uma suspensão aquosa de NCSM<sub>60</sub> ( $5 \times 10^{-3}$  g.ml<sup>-1</sup>) observada entre dois filtros polarizadores, mostrando a formação dos domínios birrefringentes.

### 5.3. Difração de Raios-X (DR-X)

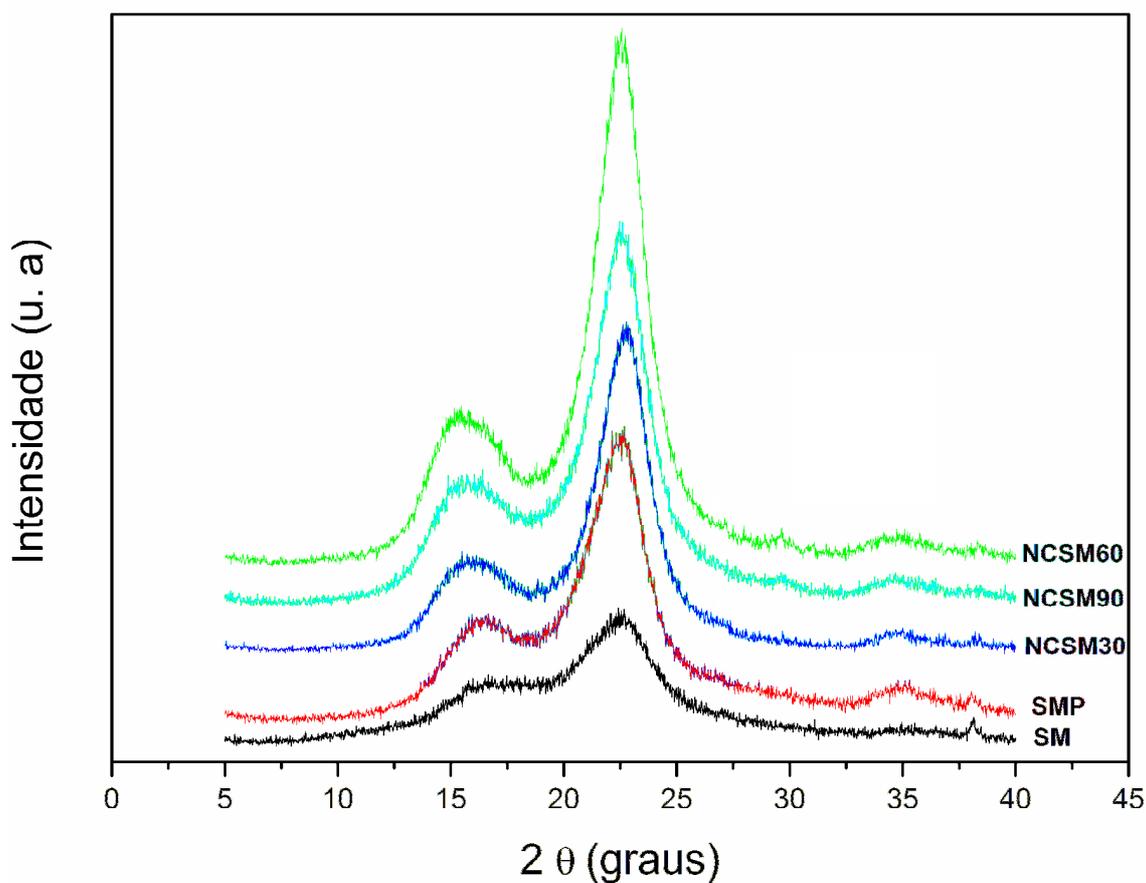
Os padrões de difração de raios-X de SM, SMP, NCSM<sub>30</sub>, NCSM<sub>60</sub> e NCSM<sub>90</sub> são mostrados na figura 25. Esses padrões de difração são típicos de materiais semicristalinos, apresentando um halo amorfo amplo e picos cristalinos. Os ICr foram calculados e os valores encontrados foram de 61,0; 73,3; 79,8; 83,7 e 78,0% para o SM, SMP, NCSM<sub>30</sub>, NCSM<sub>60</sub> e NCSM<sub>90</sub>, respectivamente.

O maior valor do ICr do SMP em comparação com o SM pode ser bem explicado pela redução e remoção de boa parte dos constituintes não-celulósicos (que são basicamente amorfos) durante os processos químicos de purificação para deslignificar e branquear o material de partida. O aumento no valor de ICr dos NCSM<sub>30</sub> em relação ao SMP ocorreu devido à remoção parcial dos domínios amorfos durante a hidrólise ácida. Similar comportamento foi observado quando comparado os padrões de difração das amostras de NCSM<sub>30</sub> e NCSM<sub>60</sub>.

A amostra de NCSM<sub>90</sub> apresentou menor cristalinidade em relação aos NCSM<sub>60</sub>, sugerindo que sob as condições de hidrólise empregadas, o tempo de extração de 90 minutos foi severo o bastante para destruir não somente a fase amorfa, mas também

para destruir parte da região cristalina da celulose. O mesmo efeito do tempo de hidrólise em excesso foi observado para NC de fibras de bagaço de cana, sem, contudo alterar o formato acicular dos NC, o qual foi suportado por imagens de AFM (Chen *et al.*, 2009 a; Teixeira *et al.*, 2011).

Na figura 25, pode ser observado que o tratamento ácido resultou em picos mais estreitos e mais nítidos para os NCSM por causa da alta cristalinidade das suas nanoestruturas, quando comparadas aos seus materiais de partida, neste caso o SM e o SMP (Teixeira *et al.*, 2010 a).



**Figura 25.** Difratogramas obtidos para o SM, SMP, NCSM<sub>30</sub>, NCSM<sub>60</sub> e NCSM<sub>90</sub>.

Em todos os difratogramas, há uma predominância de celulose do tipo I, verificada pela presença de picos em  $2\theta = 15^\circ$  (plano 101),  $17^\circ$  (plano  $10\bar{1}$ ),  $21^\circ$  (plano 021),  $23^\circ$  (plano 002) e  $34^\circ$  (plano 004) (Borysiak e Garbarczyk, 2003; Flauzino Neto *et al.*, 2013).

## 5.4. Análises de Microscopia

### 5.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A imagem de SEM obtida a partir do SMP foi feita para investigar sua estrutura e está mostrada na figura 26. Visualmente, fica claro que as fibras de SMP estão na escala micrométrica, exibindo tamanhos e formatos irregulares com comprimentos que variam de 30-170  $\mu\text{m}$  e diâmetros que variam de 7-80  $\mu\text{m}$  (foram feitas 100 medidas para cada dimensão).

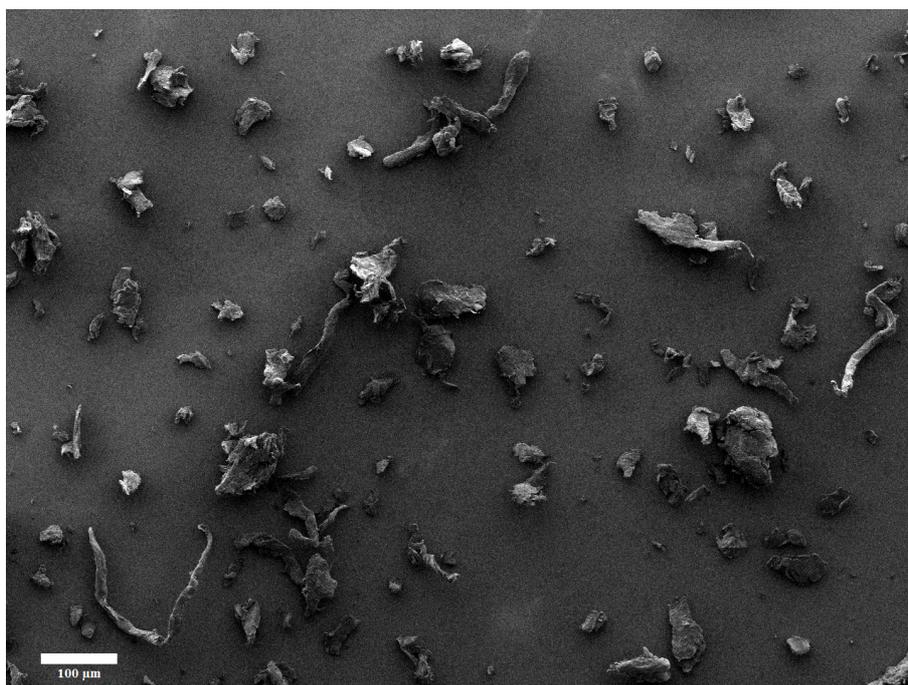


Figura 26. Imagem de SEM do SMP (magnificação:1000 vezes).

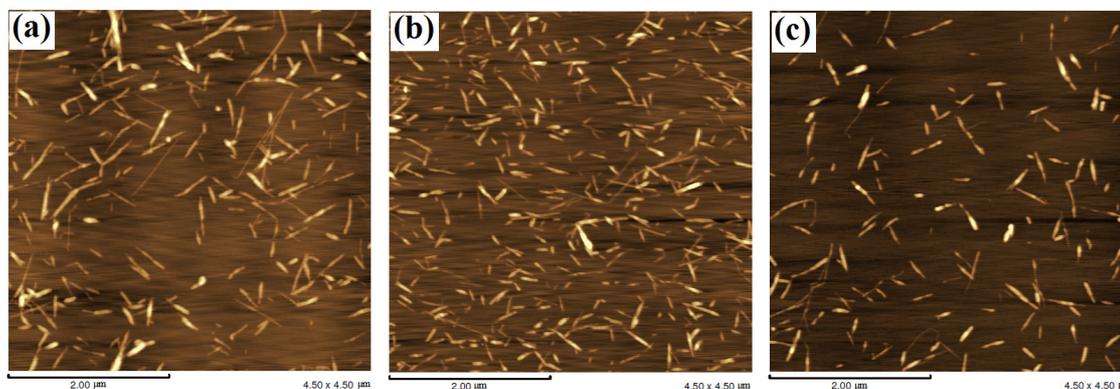
### 5.4.2. Microscopia de Força Atômica (AFM)

Uma análise morfológica acurada pode ser obtida por microscopia de transmissão eletrônica (TEM) e por microscopia de força atômica (AFM), mas determinar as dimensões exatas de NC é complicado por causa das limitações específicas dos diferentes métodos de análise utilizados. No caso do AFM, a geometria e o tamanho da ponta representam as principais limitações, resultando em uma superestimação das dimensões dos NC. Assumindo que os NC têm formato cilíndrico, para compensar o alargamento da imagem devido à convolução da ponta da sonda e das nanopartículas, a altura dos NC é tomada como diâmetro equivalente (Beck-Candanedo *et al.*, 2005; Kvien *et al.*, 2005). Já para as medidas de comprimento esta limitação

causa erros inevitáveis, porém em menor escala (Beck-Candanedo *et al.*, 2005; Rusli *et al.*, 2011). Por outro lado, caracterizações detalhadas também podem ser obtidas por TEM, mas esta técnica requer contrastação que em geral é limitada de acordo com a sensibilidade do material (Kvien *et al.*, 2005).

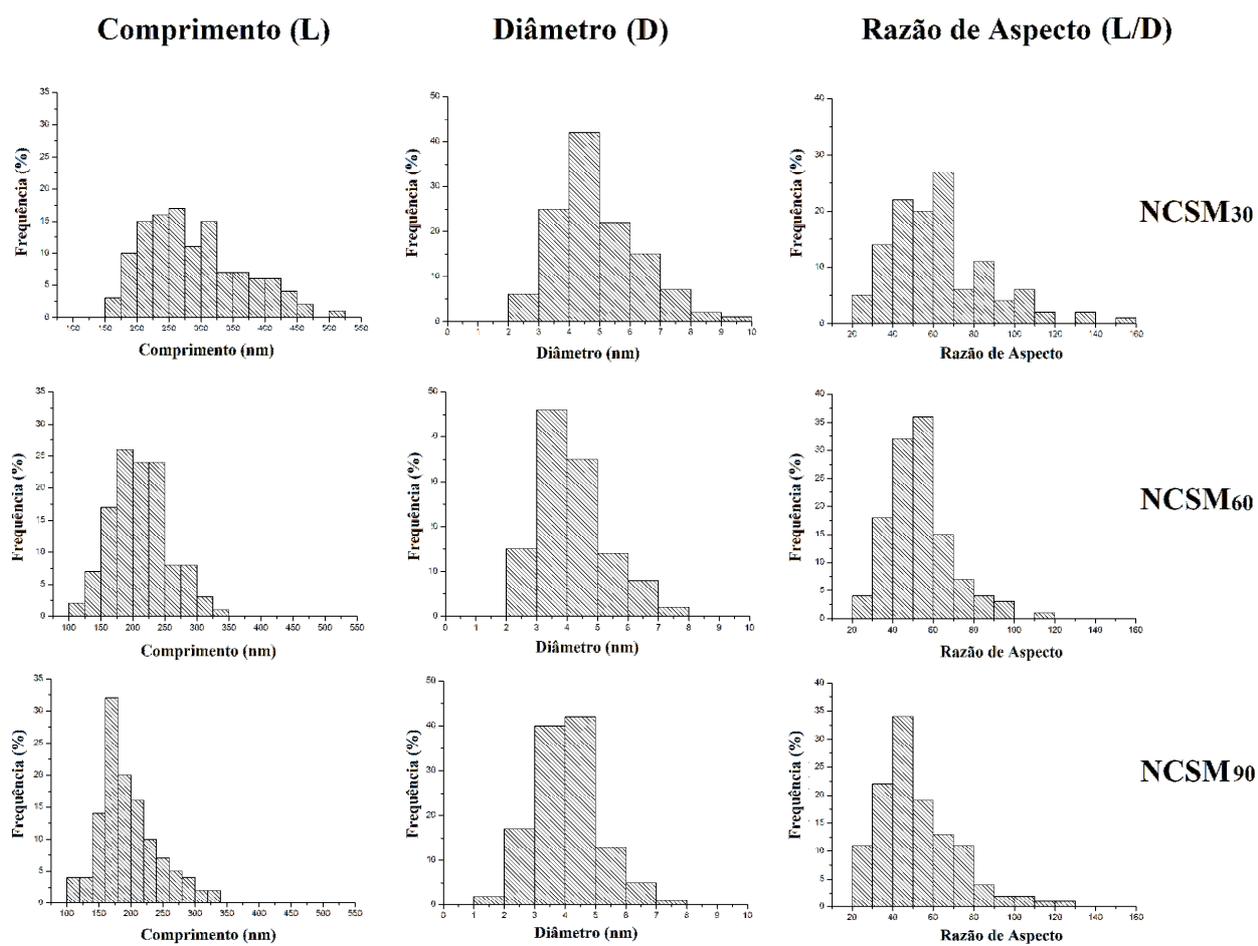
De forma similar a preparação da amostra para TEM, a preparação da amostra para AFM também pode levar a agregação dos NC nas suas imagens devido à remoção do meio de dispersão; no entanto a análise de AFM permite discernir NC individuais de estruturas aglomeradas por meio dos perfis de altura transversais. Assim, os valores de diâmetro dos NC obtidos a partir da TEM são geralmente maiores que os valores de altura obtidos a partir das medidas de AFM. Além disso, um exame estrutural detalhado é essencial, não só para os desenvolvedores do processo de extração de NC, mas também para os desenvolvedores de aplicações funcionais. Deste modo, medidas de topografia de AFM foram realizadas ao invés da utilização da TEM a fim de se obter uma caracterização um pouco mais precisa das dimensões dos NC individuais (Flauzino Neto *et al.*, 2013).

A Figura 27 mostra as imagens de AFM dos NCSM<sub>30</sub>, NCSM<sub>60</sub> e NCSM<sub>90</sub> extraídos. As imagens de AFM apresentam nanopartículas com formato de agulha, confirmando que a extração de NCSM foi bem sucedida.



**Figura 27.** Imagens de AFM dos (a) NCSM<sub>30</sub>, (b) NCSM<sub>60</sub> e (c) NCSM<sub>90</sub>.

A figura 28 mostra a distribuição das dimensões de comprimento (L), diâmetro (D) e razão de aspecto (L/D) obtidas por várias imagens de AFM. Algumas estatísticas acerca do L, D e L/D dos NCSM obtidos estão na tabela 9.



**Figura 28.** Distribuição das dimensões de comprimento (L), diâmetro (D) e razão de aspecto (L/D) para NCSM<sub>30</sub> (superior), NCSM<sub>60</sub> (intermediária) e NCSM<sub>90</sub> (inferior) obtidas através de várias imagens de AFM.

**Tabela 9.** Comprimento (L), diâmetro (D) e razão de aspecto (L/D) calculados a partir das imagens de AFM para NCSM<sub>30</sub>, NCSM<sub>60</sub> e NCSM<sub>90</sub>.

	(L) médio (nm)	Mínimo e máximo valores de (L) (nm)	(D) médio (nm)	Mínimo e máximo valores de (D) (nm)	(L/D) médio (nm)	Mínimo e máximo valores de (L/D) (nm)
NCSM <sub>30</sub>	287,3±75,5	163,1-509,5	4,90±1,34	2,58-9,57	63,0±24,4	24,1-151,1
NCSM <sub>60</sub>	210,8±44,2	116,1-334,8	4,15±1,08	2,46-7,31	53,4±15,8	23,8-116,2
NCSM <sub>90</sub>	195,9±45,9	103,9-330,2	4,03±1,07	1,66-7,03	52,4±19,7	21,6-122,1

Observa-se que houve uma diminuição do valor do comprimento médio dos NCSM<sub>30</sub> em relação aos NCSM<sub>60</sub>. Isto foi devido principalmente à remoção da fase amorfa durante a hidrólise ácida. Comportamento semelhante foi observado quando se compara as amostras de NCSM<sub>60</sub> e NCSM<sub>90</sub>; no entanto estas reduções de comprimento estão ligadas à remoção, não apenas da fase amorfa, mas também à destruição parcial

das regiões cristalinas de celulose (Silva *et al.*, 2009). Efeito semelhante, do tempo de hidrólise como interferente no comprimento médio dos NC, foi observado para NC extraídos de casca de soja e fibras de coco, sem, contudo alterar a estrutura acicular dos NC, o que foi suportado por imagens de AFM (Flauzino Neto *et al.*, 2013; Rosa *et al.*, 2010).

Não houve diferenças significativas entre os diâmetros dos NC obtidos sob as diferentes condições de hidrólise, se o desvio padrão de cada valor de diâmetro médio for levado em conta.

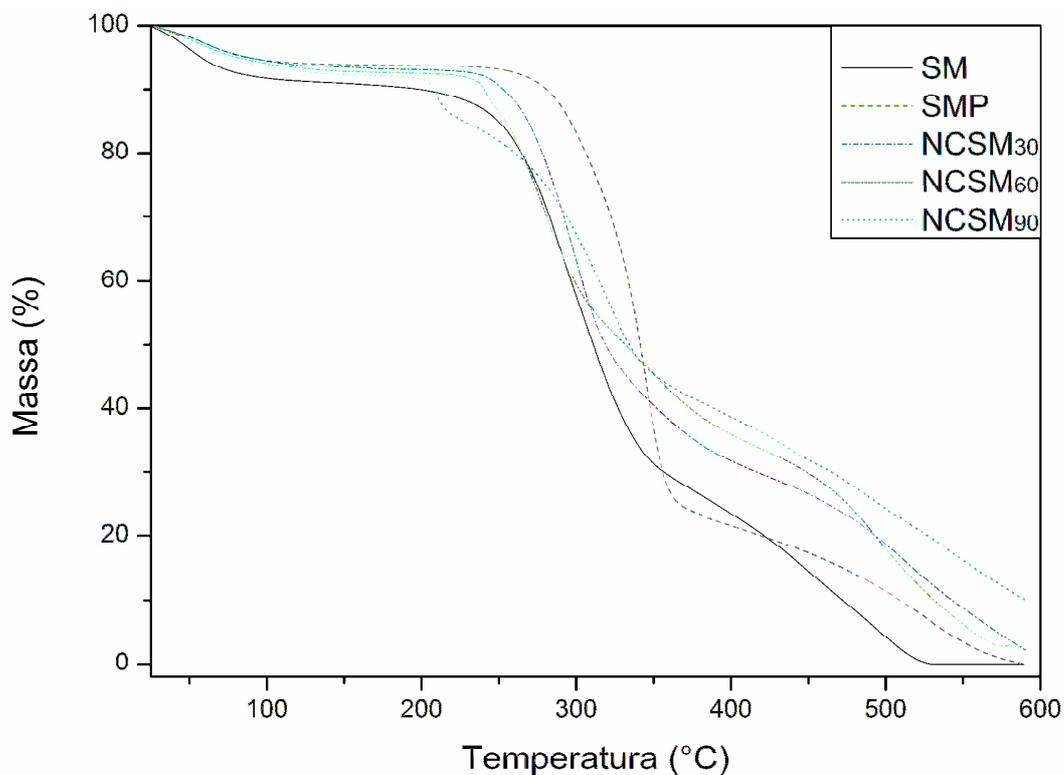
Como consequência das condições de preparação dos NC, o aumento do tempo de hidrólise resultou numa diminuição da razão de aspecto média (L/D), como pode ser observado pelas medidas de AFM. A razão de aspecto dos NC, de acordo com as imagens de AFM, foi superior a 10, que é considerado como o valor mínimo para que haja uma boa transferência de tensão a partir da matriz para as nanocargas, gerando assim algum efeito de reforço significativo (Azeredo *et al.*, 2009; Jiang *et al.*, 2007; Mutjé *et al.*, 2007). As médias das razões de aspectos dos NCSM encontrados neste trabalho são próximas aos valores encontrados para os NC de madeira, bagaço de cana, capim dourado e sisal (Araki *et al.*, 1999; de Rodriguez *et al.*, 2006; Siqueira *et al.*, 2010 a; Teixeira *et al.*, 2011); e certamente estão entre as maiores razões de aspecto já encontradas na literatura para NC extraídos de materiais lignocelulósicos (Kalia *et al.*, 2011). Para todas as amostras, a razão de aspecto encontrada situa-se dentro da gama de NC longos, os quais têm um grande potencial para serem utilizados como agentes de reforço em nanocompósitos (Rosa *et al.*, 2010).

Os resultados da investigação morfológica por AFM são consistentes com outros trabalhos reportados na literatura, onde os NC foram extraídos de diversas fontes (Bai *et al.*, 2009; Beck-Candanedo *et al.*, 2005; de Rodriguez *et al.*, 2006; Elazzouzi -Hafraoui *et al.*, 2008; Kvien *et al.*, 2005; Rosa *et al.*, 2010; Siqueira *et al.*, 2010 a; Teixeira *et al.*, 2011).

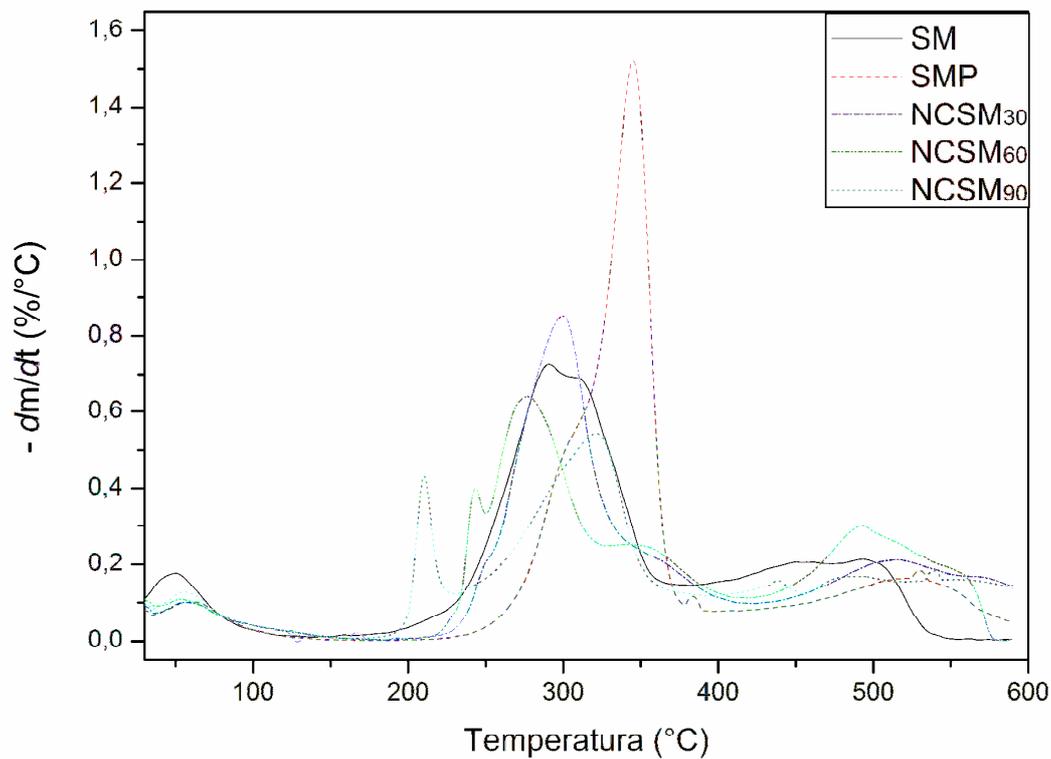
### **5.5. Análise Termogravimétrica dos Nanocristais de Celulose Obtidos**

Uma vez que as temperaturas de processamento de termoplásticos giram em torno dos 200 °C e as vezes até excede este valor, a estabilidade térmica dos NC é um fator chave para que os mesmos possam ser usados como materiais de reforço eficazes (Roman e Winter, 2004).

As curvas de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivativa (DTG) de SM, SMP, NCSM<sub>30</sub>, NCSM<sub>60</sub> e NCSM<sub>90</sub> são mostradas nas Figuras 29 e 30, respectivamente. Os dados correspondentes estão listados na tabela 10.



**Figura 29.** Curvas de TG para SM, SMP, NCSM<sub>30</sub>, NCSM<sub>60</sub> e NCSM<sub>90</sub>.



**Figura 30.** Curvas de DTG para SM, SMP, NCSM<sub>30</sub>, NCSM<sub>60</sub> e NCSM<sub>90</sub>.

Nota-se que para todas as amostras os perfis de perda de massa apresentam basicamente três eventos. No primeiro evento, em todos os casos, houve uma pequena perda de massa entre 35 e 150 °C, devido à evaporação de água adsorvida dos materiais, ou ainda em relação ao SM os compostos de baixo peso molecular como as substâncias extraíveis em água ou etanol ou em ambos, por exemplo, os terpenos e as pectinas. O segundo evento corresponde basicamente ao processo de degradação da celulose, que é composto por outros processos como despolimerização, desidratação e decomposição das unidades glicosídicas (Araki *et al.*, 1998). Devido às baixas temperaturas de decomposição das hemiceluloses, ligninas e pectinas (Morán *et al.*, 2008), a curva de DTG do SM apresenta uma pequena ampliação (ou ombro) do lado esquerdo do pico principal, o qual representa a pirólise de celulose (aproximadamente 340 °C).

Observa-se que há uma mudança no perfil de degradação após a aplicação da hidrólise ácida. Ainda na mesma etapa a degradação térmica dos NCSM<sub>30</sub> também procedeu a temperaturas mais baixas do que SMP, mas este comportamento era esperado dado que a introdução de grupos sulfato diminui a estabilidade térmica dos NC, devido à reação de desidratação da celulose, como relatado na literatura (Roman e Winter, 2004). Isso ocorre porque a incorporação de grupos sulfatos na superfície da celulose após a hidrólise exerce efeito catalítico nas suas reações de degradação térmica (Teixeira *et al.*, 2010 b). Como listado na tabela 10, há um deslocamento notável da temperatura inicial de degradação para temperaturas mais baixas, quando se aumenta o tempo de hidrólise.

No caso dos NCSM obtidos após 60 min de hidrólise, este processo de degradação da celulose é dividido em duas etapas, conforme mostrado na curva DTG (figura 30). Foi anteriormente sugerido que o processo de degradação das amostras altamente sulfatadas é mais bem descrito em termos de dois processos secundários (Araki *et al.*, 1998; Julien *et al.*, 1993; Martínez-Sanz *et al.*, 2011). O primeiro sub processo corresponde à degradação das regiões da celulose mais acessíveis, as quais são altamente sulfatadas, e o segundo sub processo corresponde à degradação da fração cristalina, a qual não foi atacada pelo ácido sulfúrico. No caso dos NCSM extraídos com 30 min de hidrólise ácida, o primeiro sub processo não é observado na curva DTG, mas um pequeno ombro (do lado esquerdo do pico principal) aparece em vez disso, o que indica que este tempo de hidrólise não foi suficiente para produzir uma grande quantidade de regiões celulósicas altamente sulfatadas.

**Tabela 10.** Temperatura inicial do evento ( $T_{\text{Onset}}$ ), temperatura da taxa máxima de perda de massa ( $T_{\text{Max}}$ ), percentual de perda de massa (WL) e percentual de resíduo carbonizado obtidas das curvas de TG/DTG para SM, SMP, NCSM<sub>30</sub>, NCSM<sub>60</sub> e NCSM<sub>90</sub>.

Amostra	Evento 1			Evento 2			Evento 3			
	Evaporação de água			Degradação térmica da celulose			Degradação de resíduos carbônicos			
	$T_{\text{Onset}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{\text{Max}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	WL (%)	$T_{\text{Onset}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{\text{Max}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	WL (%)	$T_{\text{Onset}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{\text{Max}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	WL (%)	Resíduo carbonizado (%)
SM	30	50	9	220	290	66	390	522	25	0
SMP	30	61	6	270	345	73	403	493	21	0
NCSM <sub>30</sub>	30	56	7	246	300	64	427	514	26,8	2,2
NCSM <sub>60</sub>	30	54	7	236	276	60	424	493	30,2	2,8
NCSM <sub>90</sub>	30	56	8	205	322	54	408	487	28	10

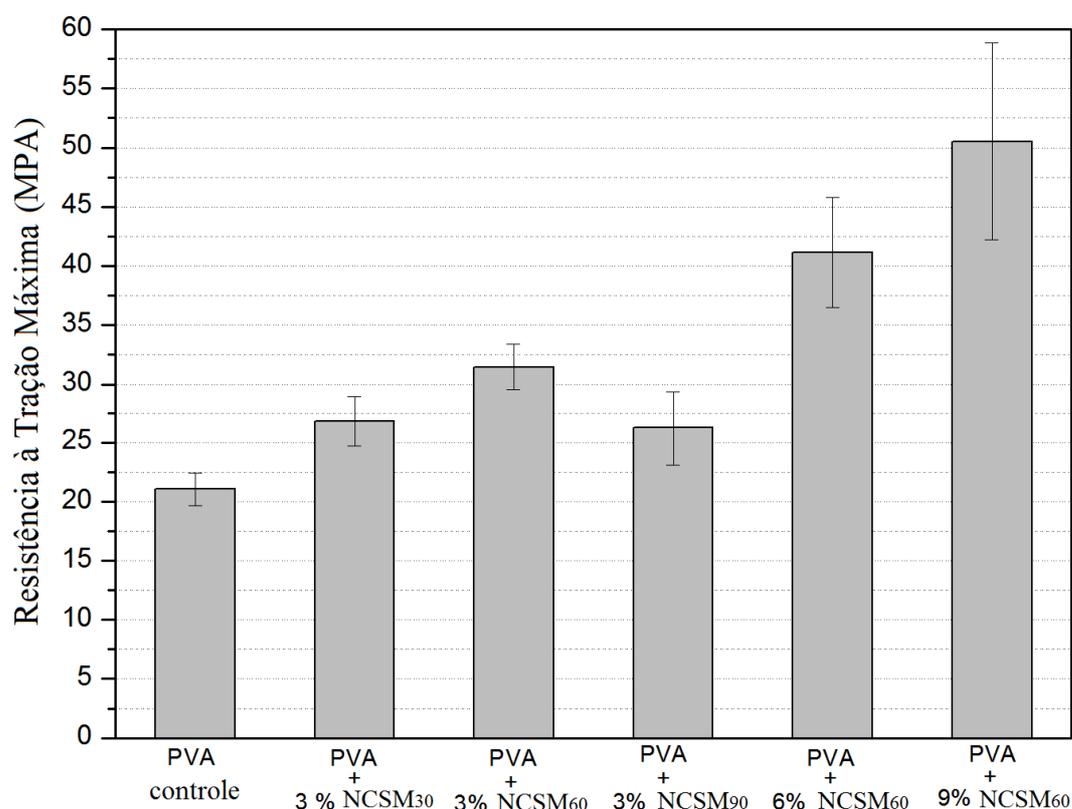
A terceira etapa de degradação (DTG pico acima de  $425^{\circ}\text{C}$ ) foi atribuída à oxidação e a quebra dos resíduos carbonizados para a formação de produtos gasosos de baixo peso molecular (Roman e Winter, 2004). Nesta mesma etapa, para SM e SMP, o resíduo carbonizado foi praticamente nulo, enquanto que o aparecimento, e o consequente aumento, de resíduo carbonizado para NCSM<sub>30</sub> é devido aos grupos sulfato que atuam como retardadores de chama (Maren e William, 2004; Roman e Winter, 2004). O mesmo comportamento foi observado para os NCSM<sub>60</sub> em relação aos NCSM<sub>30</sub> e para os NCSM<sub>90</sub> em relação aos NCSM<sub>60</sub>, porque quanto maior for o tempo de hidrólise, maior será a superfície sulfatada dos NCSM. Estes resultados são consistentes com os resultados obtidos da composição química, análise elementar e FTIR.

### 5.6. Resistência à Tração dos Nanocompósitos Produzidos (RTM):

Como relatado em estudos anteriores, a capacidade de reforço dos NC depende de dois factores principais: (i) o ICr, uma vez que o aumento do ICr resulta em um aumento do módulo de elasticidade do material de reforço, e assim a sua capacidade de reforço também aumenta; (ii) a razão de aspecto, pois uma alta razão de aspecto proporciona uma área de superfície específica elevada, consequentemente, um melhor efeito de reforço é obtido no nanocompósito (Azeredo *et al.*, 2009; Shi *et al.*, 2011).

A RTM dos nanocompósitos de PVA/NCSM produzidos e do filme de PVA puro são apresentadas na figura 31. As capacidades de reforço de diferentes NCSM

preparados foram avaliadas em nível de carga igual (3%), e a RTM média dos nanocompósitos aumentou em 27,4%, 49,5% e 24,7%, quando os NCSM<sub>30</sub>, NCSM<sub>60</sub> e NCSM<sub>90</sub> foram utilizados para reforçar o PVA respectivamente. Os resultados desta análise mostram que o agente de reforço mais adequado foram os NCSM<sub>60</sub>, pois além dos mesmos apresentarem o maior ICr (dentre as três amostras de NCSM) e uma alta razão de aspecto, os NCSM<sub>60</sub> exerceram o maior efeito de reforço nos filmes produzidos a um nível de 3% de carga. Uma vez que os NCSM<sub>60</sub> apresentaram o maior ICr (83,7%) entre as amostras de NCSM, mas não apresentou a maior razão de aspecto ( $53,4 \pm 15,8$ ), podemos sugerir que o ICr dos NCSM<sub>60</sub> tem maior influência sobre as propriedades de tração do que a razão de aspecto, no presente caso. Era esperado que os NCSM<sub>30</sub> proporcionariam nanocompósitos que apresentassem maior RTM do que os filmes reforçados com NCSM<sub>90</sub>, já que os NCSM<sub>30</sub> possuem maior valor de ICr e de razão de aspecto em relação aos NCSM<sub>90</sub>. Por outro lado, não houve uma diferença significativa nos valores de RTM obtidas para os filme de PVA/3%NCSM<sub>30</sub> e PVA/3%NCSM<sub>90</sub> se o desvio padrão de cada valor for tomado em consideração.



**Figura 31.** Gráfico da resistência à tração máxima (RTM) dos filmes nanocompósitos produzidos.

O reforço do teor de NC sobre a RTM foi avaliado utilizando os NCSM<sub>60</sub> como modelo de carga na matriz de PVA, uma vez que no teste anterior os NCSM<sub>60</sub> conferiram maior RTM aos nanocompósitos produzidos. A RTM média dos nanocompósitos aumentou em 95,6% e 140,2% quando 6% e 9% de NCSM<sub>60</sub> reforçaram o PVA. Como esperado, verificou-se que houve aumento da RTM dos nanocompósitos, aumentando o teor de carga.

NC preparados a partir de diferentes fontes, tais como fibras de Kenaf e celulose microcristalina e as NF preparadas a partir de linho, polpa Kraft, cânhamo e rutabaga, apresentam reforços diferentes em matriz de PVA (Bhatnagar e Sain, 2005; Lee *et al.*, 2009; Shi *et al.*, 2011). Os NCSM<sub>60</sub> preparados neste estudo apresentaram uma maior contribuição na RTM dos nanocompósitos produzidos com PVA do que os nanocompósitos de PVA com NC extraídos a partir de fibras de kenaf (46,2% de melhoramento com a adição de 9% em peso de NC em PVA) (Shi *et al.*, 2011). Os nanocompósitos deste estudo, utilizando os NCSM<sub>60</sub> como carga, tiveram desempenho mecânico superior aos nanocompósitos reportados por Lee *et al.* (2009), o qual relatou que 1% em massa de NC obtidos de celulose microcristalina resultou em um aumento significativo da resistência à tração dos filmes feitos utilizando como matriz polimérica o PVA (49,0% mais elevado do que a película de PVA pura), mas, quando a carga de NC foi aumentado para 3% e 5% na matriz de PVA, a resistência à tração foi diminuindo gradualmente (Lee *et al.*, 2009). Os filmes nanocompósitos de PVA/NCSM<sub>60</sub> com cargas de 6% e 9% apresentaram RTM bastante superiores aos nanocompósitos de PVA carregados com NF extraídas de fibras de linho, polpa Kraft e de cânhamo (10,1%, 47,8% e 60,9% de melhoria na RTM com a adição de 10% em massa de NF respectivamente) (Bhatnagar e Sain, 2005). No entanto, mesmo com 9% de carga o filme de PVA/NCSM<sub>60</sub> proporcionou um menor reforço, porém comparável, ao nanocompósito de PVA carregado com NF de nabo (158,0% de melhoria na RTM com a adição de 10% em massa de NF) (Bhatnagar e Sain, 2005). A discrepância nestes resultados pode ser devida às diferenças nas características dos NC e das NF, tais como o ICr, a razão de aspecto e a morfologia.

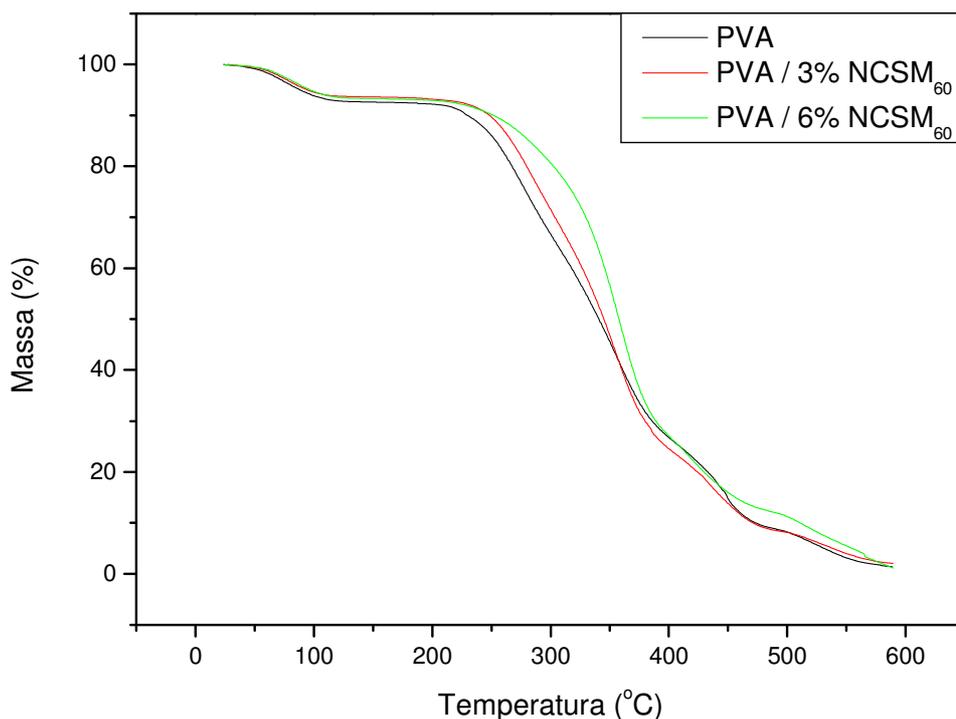
Os NCSM<sub>60</sub> são agentes de reforço satisfatórios para o PVA, dado o grande aumento na RTM apresentado pelos nanocompósitos em relação ao filme de PVA. Estas melhorias na RTM dos filmes sugerem que há uma íntima associação entre carga e matriz. A utilização de NCSM como agente de reforço é uma alternativa que pode expandir as aplicações comerciais dos filmes de PVA.

### 5.7. Análise Termogravimétrica dos Nanocompósitos:

Análises termogravimétricas foram feitas para o filme de PVA puro e para os nanocompósitos de PVA/3%NCSM<sub>60</sub> e PVA/6%NCSM<sub>60</sub>, e os termogramas obtidos são mostrados na figura 32. As curvas de TG de todos os filmes revelam três regiões de perda de massa. A primeira região de perda de massa se encontra na faixa de temperatura de 30 a 150 °C e esta pequena perda se deve à evaporação de água adsorvida (aproximadamente 7%). A segunda região de transição a cerca de 220-390 °C é devida à degradação estrutural de PVA com uma perda de massa total de cerca de 65%. A terceira fase de perda de massa ocorreu em cerca de 400 °C, possivelmente devido a clivagem do esqueleto do PVA ou decomposição de matéria carbonácea, onde a perda de massa era superior a 73% e foi aumentando gradualmente até aproximadamente 98% a 590 °C (Lee *et al.*, 2009). Os resíduos carbonizados dos filmes foram de 1 a 2% em massa.

As temperaturas iniciais de degradação térmica para o filme de PVA puro e para os nanocompósitos de PVA/3%NCSM<sub>60</sub> e PVA/6%NCSM<sub>60</sub> foram 225°C, 238°C e 242°C respectivamente. Considerando que os NCSM<sub>60</sub> tinham uma temperatura de degradação inicial de aproximadamente 236 °C, houve um aumento na temperatura inicial de degradação dos nanocompósitos com a adição dos NCSM<sub>60</sub> na matriz polimérica, e este aumento se relacionou com o conteúdo de carga.

A adição dos NCSM<sub>60</sub> melhorou a estabilidade térmica da matriz de PVA quanto à temperatura inicial de degradação térmica, portanto os NCSM<sub>60</sub> revelaram ser um modelo interessante de reforço em PVA.

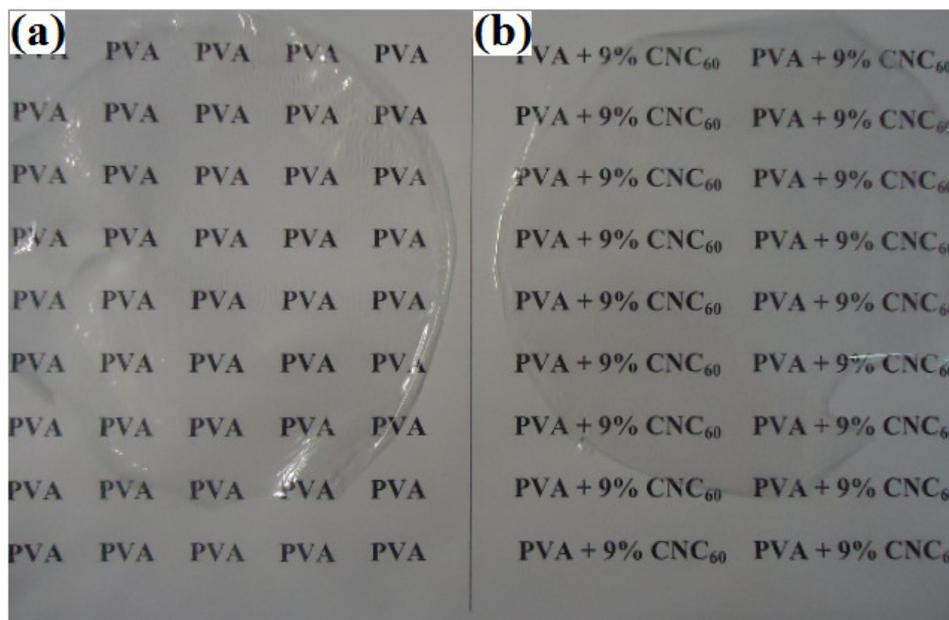


**Figura 32.** Curvas de TG para os filmes nanocompósitos de PVA puro, PVA/3%NCSM<sub>60</sub> e PVA/6%NCSM<sub>60</sub>.

### 5.8. Transparência e Transmitância Óptica (Tr) dos Nanocompósitos:

A figura 33 mostra o aspecto físico do filme de PVA puro e do filme nanocompósito de PVA com 9% em massa de NCSM<sub>60</sub> produzidos. Como pode ser notado, macroscopicamente a incorporação de NCSM em PVA não afetou a transparência ou a homogeneidade dos filmes, no entanto, não é possível afirmar se houve uma dispersão uniforme do material de reforço, pois nenhuma técnica específica foi realizada para isso.

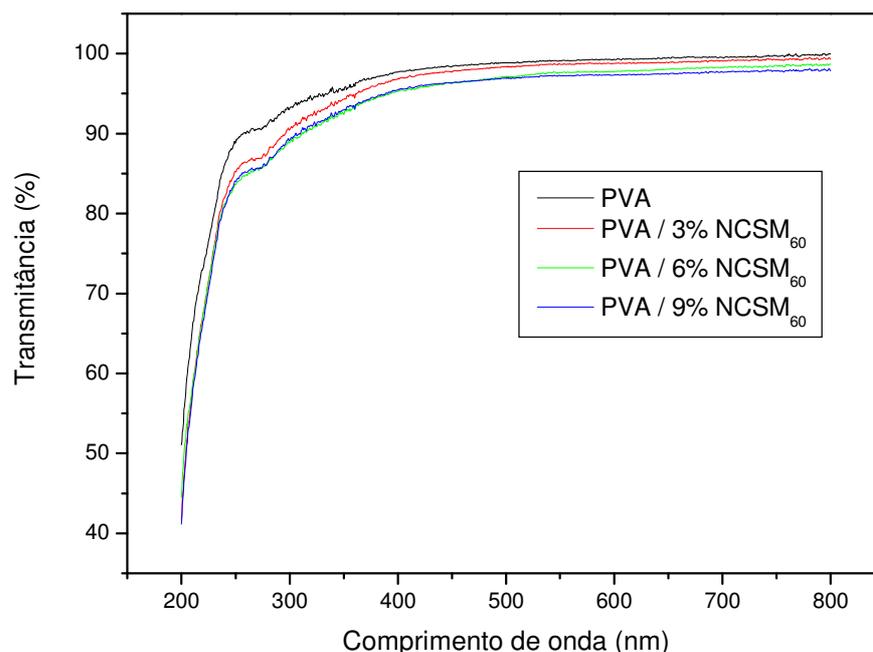
Em contrapartida o padrão e as letras no fundo podem ser claramente vistos através dos filmes, o que mostra que os mesmos foram satisfatoriamente transparentes.



**Figura 33.** Fotos dos filmes produzidos. (a) Filme de PVA puro; (b) Filme nanocompósito de PVA com 9% (em massa) de NCSM<sub>60</sub>.

A transparência é um critério útil para a miscibilidade dos NCSM<sub>60</sub> e a matriz polimérica (Ma *et al.*, 2011). Os resultados de espectroscopia eletrônica na região ultravioleta-visível (uv-vis) (200 a 800 nm) do filme de PVA puro e dos nanocompósitos PVA/NCSM<sub>60</sub> com 3%, 6% e 9% de carga em massa são mostrados na figura 34. A espessura dos filmes produzidos variou de 0,040 a 0,050 mm.

Como pode ser observado na tabela 11 todos os filmes exibiram transmitâncias ópticas (Tr) muito próximas e excelentes no espectro de luz visível (390 a 750 nm) mesmo quando o conteúdo de NCSM<sub>60</sub> foi aumentado, indicando boa miscibilidade e compatibilidade dos nanocompósitos (Moon *et al.*, 2011; Tang e Liu, 2008). É conhecido que além do índice de refração inerente a cada material a porosidade da superfície da película também causa a dispersão de luz, tal fato mostra que a ótima Tr das películas é pelo menos um indicativo de que as mesmas eram pouco porosas (Moon *et al.*, 2011; Tang e Liu, 2008).



**Figura 34.** Transmittância óptica (Tr) em função do comprimento de onda (200 a 800 nm) dos filmes nanocompósitos de PVA/NCSM<sub>60</sub> com 3%, 6% e 9% de carga.

**Tabela 11.** Transmittâncias (Tr) dos filmes de PVA puro e dos nanocompósitos PVA/NCSM<sub>60</sub> com 3%, 6% e 9% de carga em massa nos comprimentos de onda da região visível. As Tr estão expressas como % média  $\pm$  desvio padrão das triplicatas.

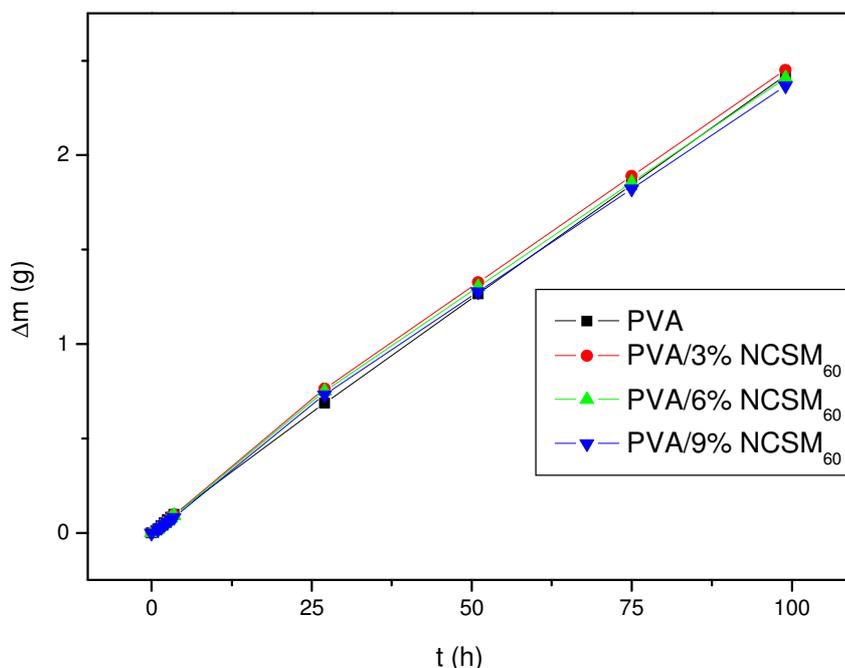
Comprimento de onda (nm)	PVA puro (Tr)	PVA/3%NCSM <sub>60</sub> (Tr)	PVA/6%NCSM <sub>60</sub> (Tr)	PVA/9%NCSM <sub>60</sub> (Tr)
400	97,68 $\pm$ 0,04	96,82 $\pm$ 0,09	95,25 $\pm$ 0,11	95,43 $\pm$ 0,10
500	98,88 $\pm$ 0,07	98,38 $\pm$ 0,08	97,11 $\pm$ 0,08	96,97 $\pm$ 0,03
600	99,32 $\pm$ 0,09	98,76 $\pm$ 0,08	97,75 $\pm$ 0,07	97,34 $\pm$ 0,08
700	99,54 $\pm$ 0,13	99,12 $\pm$ 0,10	98,23 $\pm$ 0,11	97,69 $\pm$ 0,09
800	99,98 $\pm$ 0,06	99,29 $\pm$ 0,05	98,65 $\pm$ 0,18	97,86 $\pm$ 0,15

As características nanométricas dos NCSM<sub>60</sub> como seu diâmetro ultrafino (4,15 nm) e seu comprimento médio de 210,8 nm combinados com sua área superficial de alta hidrofiliabilidade, melhoraram substancialmente a interação intermolecular através das forças das ligações de hidrogênio nas interfaces dos NCSM<sub>60</sub> e da matriz de PVA, desta forma pode ter havido uma boa dispersão e compatibilidade das nanopartículas na matriz polimérica e conseqüentemente isso implica na ótima transparência dos nanocompósitos (Moon *et al.*, 2011; Tang e Liu, 2008).

Os nanocompósitos de PVA/NCSM<sub>60</sub> apresentaram valores de Tr na região visível superiores a de outros nanocompósitos, como por exemplo aos de nanocristais de celulose microcristalina (NCCMC) incorporados em matriz de poli (metil-metacrilato) (PMMA) com 2% de carga em massa, os quais apresentaram Tr por volta de 60% a 600 nm (Liu *et al.*, 2010); a Tr dos filmes de PVA/NCSM<sub>60</sub> foram superiores aos nanocompósitos com 8,4% de NF de tapete dispersos em PVA, que apresentaram valores de Tr menores que 90% a 600nm (Tang e Liu, 2008); superiores também aos nanocompósitos de acetato butirato de celulose que com 10% de NCCMC obtiveram valores de Tr por volta de 50 e 65% nos comprimentos de ondas de 600 e 800 nm respectivamente (Ayuk *et al.*, 2009). Valores de Tr a 800 nm dos nanocompósitos deste estudo não foram superiores, porém foram comparáveis aos nanocompósitos com 10% de NCCMC incorporados em matriz de celulose microcristalina regenerada, que obtiveram Tr de 99,89% no mesmo comprimento de onda (Ma *et al.*, 2011).

### 5.9. Permeação ao Vapor de Água (PH) dos Nanocompósitos:

Os resultados da análise de PH foram realizados pelo método de pesagem. A figura 35 representa graficamente a variação da massa perdida ( $\Delta m$ ) em função do tempo (t) das amostras do filme de PVA e dos nanocompósitos de PVA/3%NCSM<sub>60</sub>, PVA/6%NCSM<sub>60</sub> e PVA/9%NCSM<sub>60</sub>.



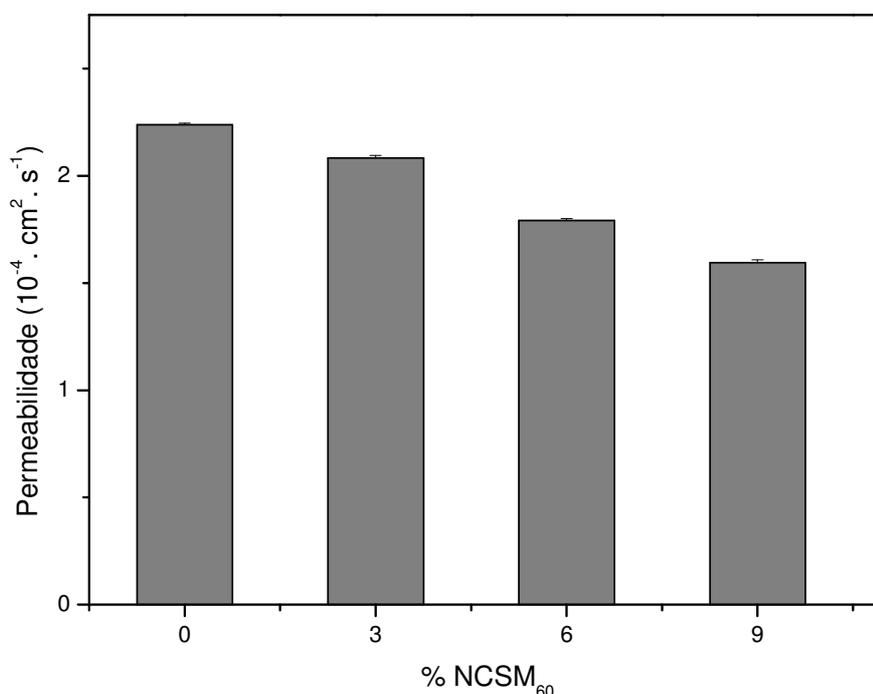
**Figura 35.** Representação gráfica de  $\Delta m$  em função do tempo para o filme de PVA e os filmes nanocompósitos de PVA/NCSM<sub>60</sub> com 3%, 6% e 9% de carga.

Na tabela 12 estão apresentados os valores da espessura, da área (A), de variação de massa perdida pelo tempo ( $\Delta m/\Delta t$ ), do fluxo (J) e da PH para os filmes utilizados com uma temperatura constante (T) de  $25,0 \pm 1,0$  °C e uma pressão de vaporização (PV) de 23,76 mmHg.

**Tabela 12.** Valores da espessura, da área (A), de  $\Delta m/\Delta t$ , do fluxo (J) e da permeabilidade ao vapor de água (PH) para os filmes testados em duplicata.

Amostra	Espessura (cm)	A (cm <sup>2</sup> )	$\Delta m/\Delta t$ (g/h)	J (g/h.cm <sup>2</sup> )	PH (cm <sup>2</sup> /s)	PH médio (cm <sup>2</sup> /s) $\pm$ desvio padrão
PVA (1)	$5,83 \times 10^{-03}$	7,5477	0,02408	$3,190 \times 10^{-03}$	$2,245 \times 10^{-04}$	$2,238 \times 10^{-04} \pm 7 \times 10^{-07}$
PVA (2)	$5,79 \times 10^{-03}$	7,5477	0,02410	$3,192 \times 10^{-03}$	$2,231 \times 10^{-04}$	
PVA/3%NCSM <sub>60</sub> (1)	$5,61 \times 10^{-03}$	7,5477	0,02337	$3,096 \times 10^{-03}$	$2,096 \times 10^{-04}$	$2,083 \times 10^{-04} \pm 1,3 \times 10^{-06}$
PVA/3%NCSM <sub>60</sub> (2)	$5,53 \times 10^{-03}$	7,5477	0,02341	$3,101 \times 10^{-03}$	$2,070 \times 10^{-04}$	
PVA/6%NCSM <sub>60</sub> (1)	$4,90 \times 10^{-03}$	7,5477	0,02298	$3,044 \times 10^{-03}$	$1,800 \times 10^{-04}$	$1,791 \times 10^{-04} \pm 9,5 \times 10^{-07}$
PVA/6%NCSM <sub>60</sub> (2)	$4,84 \times 10^{-03}$	7,5477	0,02301	$3,049 \times 10^{-03}$	$1,781 \times 10^{-04}$	
PVA/9%NCSM <sub>60</sub> (1)	$4,40 \times 10^{-03}$	7,5477	0,02284	$3,026 \times 10^{-03}$	$1,607 \times 10^{-04}$	$1,595 \times 10^{-04} \pm 1,3 \times 10^{-06}$
PVA/9%NCSM <sub>60</sub> (2)	$4,36 \times 10^{-03}$	7,5477	0,02269	$3,006 \times 10^{-03}$	$1,582 \times 10^{-04}$	

Com os valores de PH médio  $\pm$  desvio padrão dos nanocompósitos com diferentes teores de NCSM<sub>60</sub>, obteve-se a figura 36.



**Figura 36.** Representação gráfica das permeabilidades ao vapor de água (PH) dos filmes de PVA e dos filmes nanocompósitos de PVA/NCSM<sub>60</sub> com 3%, 6% e 9% de carga.

O crescimento e o metabolismo dos microrganismos demandam presença de água em forma disponível. A medida mais comumente empregada para expressar a disponibilidade de água em alimentos é a atividade de água ( $a_w$ ). Para reduzir a  $a_w$  em alimentos, podemos aumentar a concentração de solutos na fase aquosa do alimento, tanto pela remoção de água quanto pela adição de solutos; como exemplo tem a desidratação que promove a remoção de água; como temos a cura ou salga e o xaropeamento ou adoçamento (syruping/ sugaring) que significa adição de sal e açúcar como soluto, abaixando a  $a_w$  e preservando o alimento. Uma pequena redução da  $a_w$  muitas vezes já traz efeitos suficientes para preservar um alimento, se tal redução for associada com outros fatores, como adição de nitrito em algumas carnes curadas ou defumadas e a utilização de embalagens que não permitam ou que dificultem a entrada de água ou umidade (<http://lucitojal.blogspot.com.br/2010/04/atividade-da-agua-em-alimentos.html>).

Diante desta necessidade de se reduzir a  $a_w$  em alimentos embalados em filmes poliméricos é muito importante avaliar o transporte de água através das películas produzidas para este tipo de aplicação.

Na figura 36, os resultados obtidos com os nanocompósitos mostram uma pequena redução na PH, em relação ao filme de PVA puro. Pode-se observar que a redução da permeabilidade aumentou com o aumento do conteúdo de NCSM<sub>60</sub>, isto é, a capacidade de PH nos nanocompósitos está sendo cada vez mais dificultada com o aumento de carga na matriz polimérica. Segundo Paralikar e seu grupo de pesquisa os NC proporcionam uma barreira física, criando um caminho tortuoso para a umidade que permeia pela membrana (Paralikar *et al.*, 2008). Os filmes nanocompósitos com 3%, 6% e 9% de carga apresentaram crescente melhoria na redução de PH de 6,93%, 19,97% e 28,73%, respectivamente. Mesmo com o aumento do teor de NCSM<sub>60</sub> a redução à PH também cresceu, e isto é pelo menos um indício de que os NCSM<sub>60</sub> estavam bem dispersos e aderidos na matriz polimérica de PVA (Garcia-S *et al.*, 2010).

O PVA é um polímero hidrofílico e a redução das PH nos filmes nanocompósitos de PVA/NCSM<sub>60</sub> pode ser explicada pela barreira física à passagem de água que os NCSM<sub>60</sub> proporcionam, ou seja, a água deve caminhar pela superfície dos NC não conseguindo passar através dos mesmos, pois a alta cristalinidade e as fortes interações das hidroxilas entre as cadeias de celulose impedem que isto ocorra.

Garcia-S e seus colaboradores produziram películas biocompósitas de Carrageenan (um biopolímero extraído da alga vermelha *M. stellatus*) carregadas com

teores de 1%, 3% e 5% em massa de NC extraídos de microfibras de  $\alpha$ -celulose altamente purificadas (CNW) fornecidas pela empresa CreaFill Fibers Corp. (USA), que reduziram a permeabilidade à água em 68%, 71% e 58% respectivamente em comparação com a película de Carrageenan pura. Em resumo, o melhor desempenho de barreira de água foi encontrado para a carga de 3% de CNW em massa. O autor sugeriu que o maior teor de CNW levou a aglomerações das nanopartículas que não mais se dispersaram uniformemente na matriz, o que foi prejudicial em termos de melhoramento de barreira (Garcia-S *et al.*, 2010).

Paralikar e colaboradores produziram membranas nanocompósitas de PVA da Sigma-Aldrich Inc. (St Louis MO, USA) carregadas com teores de 10%, 15% e 20% em peso de NC extraídos de algodão comercial (CNXLs) fornecidos pela empresa Whatman Company (Clifton, NJ), que reduziram o fluxo de água em aproximadamente 65%, 62% e 54% respectivamente em comparação com a membrana de PVA pura. As membranas de PVA/CNXLs foram tratadas termicamente em forno de convecção para otimizar a densidade de reticulação, reduzindo o número de hidroxilas no nanocompósito e, assim, a hidrofobicidade. As membranas com 10% de CNXLs apresentaram uma menor PH do que aquelas com 15 e 20% de CNXLs, e isto foi contraditório com o que era esperado. No entanto, para os autores, a aglomeração dos CNXLs observada no nível de 20%, pode proporcionar canais, ou domínios, em que a membrana permita a PH mais rápida e que provavelmente a mesma aglomeração ocorreu para a membrana com de 15% de carga, porém em menor intensidade (Paralikar *et al.*, 2008).

Os NCSM<sub>60</sub> proporcionaram uma redução da PH através das membranas produzidas. A utilização de NCSM como agente de reforço é uma alternativa que pode expandir as aplicações comerciais dos filmes de PVA no campo de embalagens de alimentos.

## 6. CONCLUSÕES

O presente trabalho mostrou que nanocristais de celulose (NC) podem ser isolados a partir de sabugo de milho. O tratamento químico alcalino e com clorito de sódio removeu grande parte dos componentes não-celulósicos, resultando em fibras com um bom teor de  $\alpha$ -celulose, portanto adequadas para a extração de NC de sabugo de milho (NCSM). A análise de FTIR é um dado complementar de que o SMP possui um

teor relativamente alto de celulose. As condições de hidrólise utilizadas conduziram à obtenção de suspensões aquosas estáveis de NCSM que estão carregados negativamente, devido à presença de grupos sulfato. Os rendimentos dos NCSM, com respeito à quantidade inicial de fibras secas de SMP, foram de 57%, 50% e 46% em massa para NCSM<sub>30</sub>, NCSM<sub>60</sub> e NCSM<sub>90</sub>, respectivamente. O aumento do tempo de hidrólise resultou numa diminuição das dimensões, e também na razão de aspecto (L/D) dos NCSM. O longo tempo de extração dos NCSM (90 min) causou danos na estrutura cristalina da celulose. Para o tempo de extração de 60 minutos, os NCSM<sub>60</sub> apresentaram um formato de agulha, elevada cristalinidade (83,7%), boa estabilidade térmica (temperatura inicial de degradação térmica de aproximadamente 236 °C), um comprimento médio (L) de  $210,8 \pm 44,2$  nm e um diâmetro médio (D) de  $4,15 \pm 1,08$  nm, dando uma razão de aspecto média (L/D) de  $53,4 \pm 15,8$ .

Ao mesmo nível de carga de 3% (em massa), a resistência à tração máxima (RTM) dos nanocompósitos de PVA/NCSM aumentou em 27,4%, 49,5% e 24,7%, quando os NCSM<sub>30</sub>, NCSM<sub>60</sub> e NCSM<sub>90</sub> foram utilizados como material de reforço respectivamente. Portanto, entre as condições de hidrólise realizadas, a extração com o tempo de 60 minutos resultou em nanopartículas com uma maior capacidade de reforço. A RTM dos filmes nanocompósitos de PVA/NCSM<sub>60</sub> aumentou com o aumento do conteúdo de NCSM<sub>60</sub>. Os NCSM<sub>60</sub> proporcionaram uma significativa melhora da RTM dos nanocompósitos em 140,2% (aumento de 1,4 vezes) quando apenas 9% de carga (em massa) foram incorporadas. Estas melhorias na propriedade mecânica mensurada sugerem uma estreita associação entre carga e matriz, possivelmente devido às ligações de hidrogênio entre NCSM e PVA.

A adição dos NCSM<sub>60</sub> na matriz de PVA melhorou a estabilidade térmica dos nanocompósitos testados, sendo que o filme de PVA carregado com 6% em massa dos NCSM<sub>60</sub> mostrou uma temperatura inicial de degradação térmica de aproximadamente 242 °C. Diante deste resultado obtido e sabendo que as temperaturas de processamento de termoplásticos circundam os 200 °C, conclui-se que os NCSM<sub>60</sub> são um modelo interessante de carga em matrizes poliméricas como o PVA.

Visualmente, a incorporação de NCSM em PVA não afetou a transparência ou a homogeneidade da matriz polimérica e isto sugere que houve uma dispersão uniforme das nanopartículas na matriz polimérica. Na gama de comprimentos de onda de 400-800 nm, os nanocompósitos apresentaram valores de transmitância óptica (Tr) entre 95,25%

e 99,29%, apresentando excelentes transparências, as quais foram muito próximas às do filme de PVA puro.

Os filmes nanocompósitos com 3%, 6% e 9% de carga apresentaram crescente melhoria na redução da permeabilidade à água (PH) de 6,93%, 19,97% e 28,73%, respectivamente. Mesmo com o crescente teor de NCSM<sub>60</sub> a redução à PH também cresceu, e isto é pelo menos um indício de que os NCSM<sub>60</sub> estavam bem dispersos e aderidos na matriz polimérica de PVA. A redução da PH é um importante fator quando se deseja utilizar os NCSM como agentes de reforço em filmes para embalar alimentos, pois reduz a atividade de água ( $a_w$ ) dificultando a proliferação de bactérias e isso é uma alternativa que pode expandir as aplicações comerciais dos filmes de PVA no campo de embalagens de alimentos.

Pode-se concluir a partir destes resultados que os NC obtidos a partir de sabugo de milho têm um grande potencial para serem usados como agentes de reforço para a produção de nanocompósitos. Neste trabalho, valor foi agregado a um material residual da agro-indústria com a geração de nanopartículas celulósicas ambientalmente corretas para aplicações diversificadas.

## 7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Para uma melhor compreensão da influência dos NCSM na matriz de PVA poderiam ser feitas as seguintes medidas:

- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC): Análise de transições térmicas dos materiais nanocompósitos como temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e temperatura de fusão ( $T_m$ ).
- Análise Térmica-Dinâmico-Mecânica (DMTA): para análise das propriedades viscoelásticas dos materiais compósitos.
- Também poderiam utilizar os NCSM como reforço em matrizes poliméricas apolares e para tanto seria necessário modificar a superfície dos NCSM para a compatibilização dos mesmos com matrizes apolares.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abitbol, T., Johnstone, T., Quinn, T. M., Gray, D. G., 2011. Reinforcement with cellulose nanocrystals of poly(vinyl alcohol) hydrogels prepared by cyclic freezing and thawing. *Soft Matter* 7, 2373–2379.

Alemdar, A., Sain, M., 2008. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues - wheat straw and soy hulls. *Bioresource Technology* 99, 1664-1671.

Alloin, F., D'Apréa, A., Dufresne, A., El Kissi, N., Bossard, F., 2011. Poly(oxyethylene) and ramie whiskers based nanocomposites: influence of processing: extrusion and casting/evaporation. *Cellulose* 18, 957-973.

Anglès, M. N., Dufresne, A., 2000. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. Structural analysis. 1. *Macromolecules* 33, 8344-8353.

Anglès, M. N., Dufresne, A., 2001. Plasticized Starch/Tunicin Whiskers Nanocomposite Materials. 2. Mechanical Behavior. *Macromolecules* 34, 2921-2931.

Aranha, I. B., Lucas, E. F., 2001. Poli (Álcool Vinílico) Modificado com Cadeias Hidrocarbônicas: Avaliação do Balanço Hidrófilo/Lipófilo. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 11, 174-181.

Araki, J., Wada, M., Kuga, S., Okano, T., 1998. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 142, 75–82.

Araki, J., Wada, M., Kuga, S., Okano, T., 1999. Influence of surface on viscosity behavior of cellulose microcrystal suspension. *Journal of Wood Science* 45, 258–261.

Araki, J., Wada, M., Kuga, S. 2001. Steric Stabilization of a Cellulose Microcrystal Suspension by Poly(ethylene glycol) Grafting. *Langmuir* 17, 21-27.

Araújo, J. R., Waldman, W. R., De Paoli, M. A., 2008. Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibres: Coupling agent effect. *Polymer Degradation and Stability* 93, 1770-1775.

Ashori, A., 2008. Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries. *Bioresource Technology* 99, 4661-4667.

Atkins, P. W. Physical Chemistry. 4<sup>a</sup> ed . Oxford University Press, Oxford, 1990.

Ayuk, J. E., Mathew, A. P., Oksman, K., 2009. The Effect of Plasticizer and Cellulose Nanowhisker Content on the Dispersion and Properties of Cellulose Acetate Butyrate Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science* 114, 2723-2730.

Azeredo, H. M. C., Mattoso, L. H. C., Wood, D., Williams, T. G., Avena-Bustillos, R. J., McHugh, T. H., 2009. Nanocomposite edible films from mango puree reinforced with cellulose nanofibers. *Journal of Food Science* 74, N31-N35.

Azzam, F., Heux, L., Putaux, J., Jean, B., 2010. Preparation By Grafting Onto, Characterization, and Properties of Thermally Responsive Polymer-Decorated Cellulose Nanocrystals. *Biomacromolecules* 11, 3652-3659.

Bai, W., Holbery, J., Li, K. C., 2009. A technique for production of nanocrystalline cellulose with a narrow size distribution. *Cellulose* 16, 455-465.

Barnett, J. Bonham, V., 2004. Cellulose microfibril angle in the cell wall of wood fibres. *Biological Reviews* 79, 461-472.

Batyrbekov, E. O., Iskakov, R., Zhubanov, B. A., 1998. Synthetic and natural polymers as drug carriers for tuberculosis treatment. *Macromolecular Symposia* 127, 251-256.

Beck-Candanedo, S., Roman, M., Gray, D. G., 2005. Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. *Biomacromolecules* 6, 1048-1054.

Berg, O., Capadona, J. R., Weder, C., 2007. Preparation of homogeneous dispersions of tunicate cellulose whiskers in organic solvents. *Biomacromolecules* 8, 1353-1357.

Bhatnagar, A., Sain, M., 2005. Processing of cellulose nanofiber-reinforced composites. *Journal of reinforced Plastics and Composites* 24, 1259-1268.

Bispo, V. M. Estudo do Efeito da Reticulação por Genipin em suportes biocompatíveis de Quitosana-PVA. 2009. 206p. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2009.

Bondeson, D., Mathew, A., & Oksman, K., 2006. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. *Cellulose* 13, 171-180.

Bondeson, D., Oksman, K., 2007. Polylactic acid/cellulose whiskers nanocomposites modified by polyvinyl alcohol. *Composites Part A* 38, 2486-2492.

Borysiak S., Garbarczyk. J, 2003. Applying the WAXS method to estimate the supermolecular structure of cellulose fibres after mercerization. *Fibres & Textiles in Eastern Europe* 11, 104–106.

Brandalise, R. N. Avaliação da degradação biótica e abiótica da mistura polimérica de polietileno de alta densidade com o poli (álcool vinílico). 2008. 161p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2008.

Brazel, C. S., Peppas, N. A., 1999. Mechanisms of Solute and Drug Transport in relaxing, Swellable, Hidrofilic Glassy Polymers. *Polymer* 40, 3383-3398.

Brown, R., Saxena, I., Kudlicka, K., 1996. Cellulose biosynthesis in higer plants. *Trends in Plant Science* 1, 149-156.

Browning, B. L. Methods of wood chemistry. New York/London/Sydney: Interscience Publishers, 1967. v. II.

Cao, X., Chen, Y., Chang, P., 2008. Green composites reinforced with hemp nanocrystals in plasticized starch. *Journal of Applied Polymer Science* 109, 3804-3810.

Cao, X. D., Habibi, Y., and Lucia, L. A., 2009. One-pot polymerization, surface grafting, and processing of waterborne polyurethane-cellulose nanocrystal nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry* 19, 7137-7145.

Catchmarkk, J. M., Mears, D., Siggins, J., Mishra, N. Patent WO2011047047A2, 2011.

Chazeau, L., Cavaillé, J. Y., and Terech, P., 1999. Mecanical behaviour above T-g of a plasticised PVC reinforced with cellulose whiskers; a SANS structural study. *Polymer* 40, 5333-5344.

Chen, D., Lawton, D., Thompson, M. R., Liu, Q., 2012. Biocomposites reinforced with cellulose nanocrystals derived from potato peel waste. *Carbohydrate Polymers* 90, 709-716.

Chen, Y., Liu, C., Chang, P.R., Cao, X., Anderson, D.P., 2009 a. Bionanocomposites based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre: effect of hydrolysis time. *Carbohydratre Polymers* 76, 607–615.

Chen, Y., Liu, C., Chang, P. R., Anderson, D. P., Huneault, M. A., 2009 b. Pea Starch-Based Composite Films With Pea Hull Fibers and Pea Hull Fiber-Derived Nanowhiskers. *Polymer Engineering and Science* 49, 369-378.

Chen, W., Yu, H., Liu, Y., Hai, Y., Zhang, M., Chen, P., 2011. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process. *Cellulose* 18, 433–442.

Cherian, B. M., Pothan, L. A., Nguyen-Chung, T., Mennig, G., Kottaisamy, M., Thomas, S., 2008. A Novel Method for the Synthesis of Cellulose Nanofibril Whiskers from Banana Fibers and Characterization. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56, 5617–5627.

Choi, Y. J., Simonsen, J., 2006. Cellulose nanocrystal-filled carboxymethyl cellulose nanocomposites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 6, 633-639.

Cho, M., Park, B., 2011. Tensile and thermal properties of nanocellulose-reinforced poly(vinyl alcohol) Nanocomposites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 17, 36-40.

Correa, A. N., Teixeira, E. M., Pessan, L. A., Mattoso, C. L. E., 2010. Cellulose nanofibers from curaua fibers. *Cellulose* 17, 1183-1192.

Costa Júnior, E. de S. Desenvolvimento de matriz de Quitosana/PVA quimicamente reticulado para aplicação potencial em engenharia de tecido epitelial. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Escola de Engenharia da UFMG, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo horizonte, 2008.

Cranston, E. D., and Gray, D. G., 2006 a. Formation of cellulose-based electrostatic layer-by-layer films in a magnetic field. *Science and Technology of Advanced Materials* 7, 319-321.

Cranston, E. D., and Gray, D. G., 2006 b. Morphological and optical characterization of polyelectrolyte multilayers incorporating nanocrystalline cellulose. *Biomacromolecules* 7, 2522-2530.

da Cruz, S. F. Síntese e caracterização da metilcelulose produzida a partir do caroço de manga para aplicação como aditivo em argamassas. 2011. 131p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia. 2011.

D'almeida, M. L. O. Celulose e papel - Tecnologia de fabricação da pasta celulósica. 2ª ed. São Paulo: Departamento de Divulgação do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 1988. v. I.

Decher, G., 1997. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. *Science* 277, 1232-1237.

de Aguiar C. M. Hidrólise Enzimática De Resíduos Lignocelulósicos Utilizando Celulases Produzidas Pelo Fungo *Aspergillus niger*. 2010. 118p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo. 2010.

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. 158p. Tese (Doutorado em Ciências - Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2009.

de Menezes, A. J., Siqueira, G., Curvelo, A. A. S., Dufresne, A., 2009. Extrusion and characterization of functionalized cellulose whiskers reinforced polyethylene nanocomposites. *Polymer* 50, 4552-4563.

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

de Mesquita, J. P., Donnici, C. L., Pereira, F. V., 2010. Biobased nanocomposites from layer-by-layer assembly of cellulose nanowhiskers with chitosan. *Biomacromolecules* 11, 473-480.

de Mesquita, J. P., Patrício, P. S., Donnici, C. L., Petri, D. F. S., de Oliveira, L. C. A., Pereira, F. V., 2011. Hybrid layer-by-layer assembly based on animal and vegetable structural materials: multilayered films of collagen and cellulose nanowhiskers. *Soft Matter* 7, 4405-4413.

de Oliveira, M. P. Síntese de novos estabilizantes poliméricos do tipo poli (álcool vinílico-co-neo decanoato de vinila) para utilização na copolimerização em miniemulsão do acetato de vinila (VAc) com o neo-nonanoato de vinila (VEOVA-9). 2010. 268p. Tese (Doutorado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena. 2010.

de Rodriguez, N. L. G., Thielemans, W., & Dufresne, A., 2006. Sisal cellulose whiskers reinforced polyvinyl acetate nanocomposites. *Cellulose*, 13, 261–270.

de Souza, E. E. Síntese e caracterização de membranas de celulose regenerada a partir da celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar para produção de cuprofane. 2009. 73p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia. 2009.

de Rosa, I. M, Santulli, C., Sarasini, F., 2011. Mechanical characterization of untreated waste office paper/woven jute fabric hybrid reinforced epoxy composites. *Journal of Applied Polymer Science* 119, 1366-1373.

Dong, X. M., Kimura, T., Revol, J. F., Gray, D. G., 1996. Effects of Ionic Strength on the Isotropic–Chiral Nematic Phase Transition of Suspensions of Cellulose Crystallites. *Langmuir* 12, 2076-2082.

Dong, X. M., Revol, J. F., and Gray, D. G., 1998. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. *Cellulose* 5, 19–32.

dos Ramos, G. M. Fibras ocas compostas para osmose inversa e nanofiltração baseadas em poli (álcool vinílico) com resistência a agentes oxidantes e incrustações orgânicas. 2008. 208p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2008.

dos Santos, R. M. Extração e caracterização de nanocristais de celulose a partir de folhas de abacaxi. 2009. 79p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia. 2013.

Dubief, D., Samain, E., Dufresne, A., 1999. Polysaccharide microcrystals reinforced amorphous poly( $\beta$ -hydroxyoctanoate) nanocomposite materials. *Macromolecules* 32, 5765-5771.

Dufresne, A., Helbert, W., Cavailé, J. Y., 1997 a. Thermoplastic nanocomposites filled with wheat straw cellulose whiskers. Part II: Effect of processing and modeling. *Polymer. Composite* 18, 198-210.

Dufresne, A., Caville, J., Vignon, M., 1997 b. Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils. *Journal of Applied Polymer Science* 64, 1185–1194.

Dufresne, A., 2000. Dynamic mechanical analysis of the interphase in bacterial polyester/cellulose whiskers natural composites. *Composite. Interfaces* 7, 53-67.

Dufresne, A., Paillet, M., Putaux, J. L., Canet, R., Carmona, F., Delhaes, P., Cui, S., 2002. Processing and characterization of carbon nanotube/poly(styrene-co-butyl acrylate) nanocomposites. *Journal of Materials Science* 37, 3915-3923.

Dufresne, A., 2003. Interfacial phenomena in nanocomposites based on polysaccharide nanocrystals. *Composite Interfaces* 10, 369–387.

Dufresne, A., 2006. Comparing the mechanical properties of high performances polymer nanocomposites from biological sources. *Journal of Nanoscience and Technology* 6, 322-330.

Dufresne, A., 2010. Processing of Polymer Nanocomposites Reinforced with Polysaccharide Nanocrystals. *Molecules* 15, 4111-4128.

Durán, N., Lemes, A. P., Seabra, A. B., 2012. Review of cellulose nanocrystals patents: preparation, composites and general applications. *Recent Patent on Nanotechnology* 6, 16-28.

Eichhorn, S. J., Dufresne, A., Aranguren, M., Marcovich, N. E., Capadona, J. R., Rowan, S. J., 2010. Review: Current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *Journal of Materials Science* 45, 1–33.

Elazzouzi-Hafraoui, S., Nishiyama, Y., Putaux, J. L., Heux, L., Dubreuil, F., Rochas, C., 2008. The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose. *Biomacromolecules* 9, 57–65.

Esfarili, M. D., Ahmadi, H., 2012. DFT study of  $^{17}\text{O}$ ,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shifts in two forms of native cellulose, Ia and Ib. *Carbohydrate Polymer* 347, 99-106.

Fardim, P. Composição química da superfície da polpa Kraft de eucalyptus: Caracterização e influências nas propriedades físicas e físico-químicas das fibras. 1999. 271p. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 1999.

Farmer, D. B. Poly(vinyl alcohol) in emulsion polymerization. In: Finch, C. A. Poly(vinyl alcohol) – Developments. 2<sup>a</sup> ed. New York, Wiley, 1992. p. 433-468.

Favier, V., Canova, G. R., Cavaillé, J. Y., Chanzy, H., Dufresne, A., Gauthier, C., 1995 a. Nanocomposite materials from latex and cellulose whiskers. *Polymer of Advanced Technologies* 6, 351-355.

Favier, V., Chanzy, H., Cavaillé, J. Y., 1995 b. Polymer Nanocomposites Reinforced by Cellulose Whiskers. *Macromolecules* 28, 6365-6367.

Fengel, D.; Wegener, G. Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Berlin/New York: Walter de Gruyter, 1989. 613p.

Fernandes, D. M. Estudo da estabilidade térmica de blendas de poli (álcool vinílico)/lignina modificada. 2005. 152p. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá. 2005.

Filson, P. B., Dawson-Andoh, B. E., 2009. Sono-chemical preparation of cellulose nanocrystals from lignocellulose derived materials. *Bioresource Technology* 100, 2259-2264.

Filson, P. B., Dawson-Andoh, B. E., and Schwegler-Berry, D., 2009. Enzymatic-mediated production of cellulose nanocrystals from recycled pulp. *Green Chemistry* 11, 1808–1814.

Finch, C. A. Poly(vinyl alcohol) - Developments, 2<sup>a</sup> ed. New York : Wiley, 1992.

Fink, A. P., Chastellain, M., Jeanneret, L. J., Ferrari, A., Hofmann, H., 2005. Development of functionalized superparamagnetic iron oxide nanoparticles for interaction with human cancer cells. *Biomaterials* 26, 2685-2694.

Flauzino Neto, W. P. Extração e caracterização de nanocristais de celulose a partir de casca de soja, e sua aplicação como agente de reforço em nanocompósitos poliméricos utilizando carboximetilcelulose como matriz. 2012. 71p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia. 2012.

Flauzino Neto, W. P., Silvério, H. A., Dantas, N. O., Pasquini, D., 2013. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue - soy hulls. *Industrial Crops and Products* 42, 480-488.

Fleming, K., Gray, D., Prasannan, S., and Matthews, S., 2000. Cellulose crystallites: a new and robust liquid crystalline medium for the measurement of residual dipolar couplings. *Journal of the American Chemical Society* 122, 5224–5225.

Fukuzumi, H., Saito, T., Wata, T., Kumamoto, Y., Isogai, A., 2009. Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-Mediated oxidation. *Biomacromolecules* 10, 162-165.

Gandini, A., Belgacem, M. N., 2002. Recent Contributions to the Preparation of Polymers Derived from Renewable Resources. *Journal Polymer Environmental* 10, 105-114.

Garcia-S, D. M., Hilliou, L., Lagarón, M. J., 2010. Morphology and Water Barrier Properties of Nanobiocomposites of K/!-Hybrid Carrageenan and Cellulose Nanowhiskers. *J. Agric. Food Chem.* 58, 12847-12857.

George, J., Ramana, K.V., Bawa, A.S., Siddaramaiah, 2011. Bacterial cellulose nanocrystals exhibiting high thermal stability and their polymer nanocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules* 48, 50-57.

Goffin, A. L., Raquez, J. M., Duquesne, E., Habibi, Y., Dufresne, A., Dubois, P., 2011. Poly( $\epsilon$ -caprolactone) based nanocomposites reinforced by surface-grafted cellulose nanowhiskers via extrusion processing: Morphology, rheology, and thermo-mechanical properties. *Polymer* 52, 1532-1538.

Grunert, M., and Winter, W. T., 2002. Nanocomposites of cellulose acetate butyrate reinforced with cellulose nanocrystals. *Journal of Polymers and the Environment* 10, 27-30.

Gurram, S., Julson, J. L., Muthukumarrapan, K., Stokke, D. D., Mahapatra, A. K., 2002. Application of Biorenewable Fibers in Composites. *The Society for engineering in agricultural, food and biological systems*. Paper No. MBSK 02-210. An ASAE Meeting Presentation pp: 1-20.

Habibi, Y.; Chanzy, H.; Vignon, M. R., 2006. TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose whiskers. *Cellulose* 13, 679-687.

Habibi, Y., Goffin, A. L., Schiltz, N., Duquesne, E., Dubois, P., Dufresne, A., 2008. Bionanocomposites based on poly( $\epsilon$ -caprolactone)-grafted cellulose nanocrystals by ring-opening polymerization. *Journal of Materials Chemistry* 18, 5002-5010.

Habibi, Y., Lucia, L. A., Rojas, O. J., 2010. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical Reviews* 110, 3479-3500.

Hassan, C., Peppas, N., 2000. Structure and Applications of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels Produced by Conventional Crosslinking or by Freezing/Thawing Methods. *Advances in Polymer Science* 153, 37-65.

Hayashi, N., Kondo, T., Ishihara, M., 2005. Enzymatically produced nano-ordered short elements containing cellulose I $\beta$  crystalline domains. *Carbohydrate Polymers* 61, 191-197.

Helbert, W., Cavaillé, J. Y., Dufresne, A., 1996. Thermoplastic nanocomposites filled with wheat straw cellulose whiskers. part I: processing and mechanical behavior. *Polymer Composites* 17, 604-611.

Helbert, W., Sugiyama, J., Ishihara, M., Yamanaka, S., 1997. Characterization of native crystalline cellulose in the cell walls of Oomycota. *Journal of Biotechnology* 57, 29-37.

Herrmann, W. O., Haehnel, W. D. R. DE Patent 450286, 1924.

Hon, D. N-S, Shiraishi, N. Wood and Cellulose Chemistry Second Edition, Revised, and Expanded. 2a ed. Marcel Dekker, Inc., New York. 2001. 689p.

[http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/milho\\_2011\\_12.pdf](http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/milho_2011_12.pdf);  
Acessado em 20/06/2012.

[http://www.agricultura.gov.br/arq\\_editor/file/Ministerio/gestao/projecao/PROJECOES%20DO%20AGRONEGOCIO%202010-11%20a%202020-21%20-%20\\_0.pdf](http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/Ministerio/gestao/projecao/PROJECOES%20DO%20AGRONEGOCIO%202010-11%20a%202020-21%20-%20_0.pdf);  
Acessado em 20/06/2012.

[http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Milho/CultivodoMilho\\_2ed/economia.htm](http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Milho/CultivodoMilho_2ed/economia.htm); Acessado em 20/06/2012.

[http://www.fpinnovations.ca/MediaCentre/PressReleases/20120126-celluloforce\\_inauguration.pdf](http://www.fpinnovations.ca/MediaCentre/PressReleases/20120126-celluloforce_inauguration.pdf); Acessado em 30/11/2012.

<http://lucitojal.blogspot.com.br/2010/04/atividade-da-agua-em-alimentos.html>;  
Acessado em 02/12/2012.

Hubbe, M. A., Rojas, O. J., Lucia, L. A., Sain, M., 2008. Cellulosic Nanocomposites: A review. *Bioresources* 3, 929-980.

Ibrahim, M. M., Dufresne, A., El-Zawawy, W. K., 2010. Banana fibers and microfibrils as lignocellulosic reinforcements in polymer composites. *Carbohydrate Polymers* 81, 811-819.

Isenberg, B. C., Wong, J. Y., 2006. Building structure into engineered tissues. *Materials Today* 9, 54-60.

Isogai, A., Usuda, M., Kato, T., Uryu, T., Atalla, R., 1989. Solid-state CP/MAS carbon-13 NMR study of cellulose polymorphs. *Macromolecules* 22, 3168-3172.

Jean, B.; Dubreuil, F.; Heux, L.; Cousin, F., 2008. Structural details of cellulose nanocrystals/polyelectrolytes multilayers probed by neutron reflectivity and AFM. *Langmuir* 24, 3452–3458.

Jean, B., Heux, L., Dubreuil, F., Chambat, G., Cousin, F., 2009. Non-Electrostatic Building of Biomimetic Cellulose-Xyloglucan Multilayers. *Langmuir* 25, 3920-3923.

Jiang, B., Liu, C., Zhang, C., Wang, B., Wang, Z., 2007. The effect of non-symmetric distribution of fiber orientation and aspect ratio on elastic properties of composites. *Composites Part B - Engineering* 38, 24–34.

Jiang, L., Morelius, E., Zhang, J., Wolcott, M., Holbery, J., 2008. Study of the Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/Cellulose Nanowhisker Composites Prepared by Solution Casting and Melt Processing. *Journal of Composite Materials* 42, 2629-2645.

John, M. J., Thomas, S., 2008. Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers* 71, 343-364.

Julien, S., Chornet, E., Overend, R. P., 1993. Influence of acid pretreatment ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ) on reaction selectivity in the vacuum pyrolysis of cellulose. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 27, 25-43.

Kalia, S., Dufresne, A., Cherian, B. M., Kaith, B. S., Avérous, L., Njuguna, J., Nassiopoulos, E., 2011. Cellulose-Based Bio- and Nanocomposites: A Review. *International Journal of Polymer Science* 2011, 1-35.

Khalil, A., Bhat. A., Yustra. I., 2012. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. *Carbohydrate Polymers* 87, 963-979.

Karaduman, Y., Onal, L., 2011. Water absorption behavior of carpet waste jute-reinforced polymer composites. *Journal of Composite Materials* 45, 1559-1571.

Kim, N., Sudol, E. D., Dimonie, V. L., El-Aasser, M. S. 2003. Poly(vinyl alcohol) stabilization of acrylic emulsion polymers using the miniemulsion approach. *Macromolecules* 36, 5573-5579.

Kim, N., Sudol, E. D., Dimonie, V. L., El-Aasser, M. S. 2004 a. Comparison of conventional and miniemulsion copolymerizations of acrylic monomers using poly(vinyl alcohol) as the sole stabilizer. *Macromolecules* 37, 2427-2433.

Kim, N., Sudol, E. D., Dimonie, V. L., El-Aasser, M. S., 2004 b. Grafting of PVA in miniemulsion copolymerizations of n-butyl acrylate and methyl methacrylate using water-soluble, partially water-soluble and oil-soluble initiators. *Macromolecules* 37, 3180-3187.

Klem, D., Heublein, B., Fink, H., Bohn, A., 2005. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable raw material. *Angewandte Chemie-International Edition* 44, 3358-3393.

Kobayashi, M., Chang, Y. S., Oka, M., 2005. A two year in vivo study of polyvinylalcohol-hidrogel (PVA-H) artificial meniscus. *Biomaterials* 26, 3243-3248.

Kotov, N., Shim, B., Podsiadlo, P. Patent US20100098902A1, 2010.

Kumar, S., Upadhyaya, J. S., Negi, Y. S., 2010. Preparation of nanoparticles from corn cobs by chemical treatment methods. *Bioresources* 5, 1292-1300.

- Kvien, I., Tanem, B. S., Oksman, K., 2005. Characterization of cellulose whiskers and their nanocomposites by atomic force and electron microscopy. *Biomacromolecules* 6, 3160–3165.
- Lahiji, R. R., Xu, X., Reifenberger, R., Raman, A., Rudie, A., Moon, R. J., 2010. Atomic force microscopy characterization of cellulose nanocrystals. *Langmuir* 26, 4480-4488.
- Lee, S. Y., Mohan, D. J., Kang, I. A., Doh, G. H., Lee, S., Han, S. H., 2009. Nanocellulose reinforced PVA composite films: Effects of acid treatment and filler loading. *Fibers and Polymers* 10(1), 77-82.
- Li, R., Fei, J., Cai, Y., Li, Y., Feng, J., Yao, J., 2009 a. Cellulose whiskers extracted from mulberry: a novel biomass production. *Carbohydrate Polymers* 76, 94–99.
- Li, Q., Zhou, J. P., and Zhang, L.N., 2009 b. Structure and Properties of the Nanocomposite Films of Chitosan Reinforced with Cellulose Whiskers. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* 47, 1069-1077.
- Li, W., Wang, R., Liu, S., 2011. Nanocrystalline cellulose prepared from softwood kraft pulp via ultrasonic-assisted acid hydrolysis. *BioResources* 6, 4271-4281.
- Lima, M. M. S., Borsali, R., 2004. Rodlike cellulose microcrystals: structure, properties, and applications. *Macromolecular Rapid Communications* 25, 771–787.
- Lin, N., Chen, G. J, Huang, J., Dufresne, A., Chang, P. R., 2009. Effects of Polymer-Grafted Natural Nanocrystals on the Structure and Mechanical Properties of Poly(lactic acid): A Case of Cellulose Whisker-graft-Polycaprolactone. *Journal of Applied Polymer Science* 113, 3417-3425.
- Liu, H., Liu, D., Yao, F., Wu, Q., 2010. Fabrication and properties of transparent polymethylmethacrylate/cellulose nanocrystals composites. *Bioresouce Technology* 101, 5685-5692.
- Liu, M., Cheng, R., Wu, C., Qian, R., 1997. Viscometric Investigation of Intramolecular Hydrogen Bonding Cohesional Entanglement in Extremely Dilute Aqueous Solution of Poly(Vinyl Alcohol). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 35, 2421-2427.
- Ljungberg, N., Cavaille, J. Y., and Heux, L., 2006. Nanocomposites of isotactic polypropylene reinforced with rod-like cellulose whiskers. *Polymer* 47, 6285-6292.
- Lu, P., Hsieh, Y., 2010. Preparation and properties of cellulose nanocrystals: Rods, spheres, and network. *Carbohydrate Polymers* 82, 329-336.

- Lu, Y., Weng L., Cao X., 2006. Morphological, thermal and mechanical properties of ramie crystallites-reinforced plasticized starch biocomposites. *Carbohydrate Polymers* 63, 198-204.
- Lyoo, W. S., Ha, W. S., 2001. Preparation of high molecular weight atactic poly(vinyl alcohol) by photo-induced bulk polymerization of vinyl acetate. *Fibers and Polymers* 2, 108-115.
- Ma, H., Zhou, B., Li, H., Li, Y., Ou, S., 2011. Green composite films composed of nanocrystalline cellulose and a cellulose matrix regenerated from functionalized ionic liquid solution. *Carbohydrate Polymers* 84, 383-389.
- Macedo J. S., Costa, M. F., Tavares, M. I. B., Thiré, R. M. S. M., 2010. Preparation and characterization of composites based on polyhydroxybutyrate and waste powder from coconut fibers processing. *Polymer Engineering and Science* 50, 1466-1475.
- Mamleev, V., Bourbigot, S., Yvon, J., 2007. Kinetic analysis of the thermal decomposition of cellulose: The main step of mass loss. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 80, 151-165.
- Man, Z., Muhammad, N., Sarwono, A., Bustam, M. A., Kumar, M. V., Rafiq, S., 2011. Preparation of Cellulose Nanocrystals Using an Ionic Liquid. *Journal of Polymers and the Environment* 19, 726-731.
- Mandelkern, L. Crystallization of polymers. 2<sup>nd</sup> ed. New York : Cambridge University Press, 2002.
- Mansur A. A. P., Mansur, H. S., 2009. Interface porcelain Tile/PVA modified mortar: a novel nanostructure approach. *Journal of nanoscience and Nanotechnology* 9, 1071-1075.
- Mansur, H. S., Sadahira, C. M., Souza, A., Mansur, A. A. P., 2007. Spectroscopy Characterization of poly (vinyl alcohol) Hydrogel with different Hydrolysis Grade and Chemically Crosslinked with Glutaraldehyde. *Materials Science and Engineering C* 28, 539-548.
- Marchessault, R. H., Morehead, F. F., Walter, N. M., 1959. Liquid crystal systems from fibrillar polysaccharides. *Nature* 184, 632-633.
- Maren, R., William, T. W., 2004. Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. *Biomacromolecules* 5, 1671-1677.

Martínez-Sanz, M., Lopez-Rubio, A., Lagaron, J. M., 2011. Optimization of the nanofabrication by acid hydrolysis of bacterial cellulose nanowhiskers. *Carbohydrate Polymers* 85, 228-236.

Mathew, A. P., Dufresne, A., 2002. Morphological Investigation of Nanocomposites from Sorbitol Plasticized Starch and Tunicin Whiskers. *Biomacromolecules* 3, 609-617.

Mathew, A. P., Chakraborty, A., Oksman, K., Sain, M., 2006. The structure and mechanical properties of cellulose nanocomposites prepared by twin screw extrusion. In: Oksman, K., Sain, M. *Cellulose Nanocomposites: Processing, Characterization, and Properties*. 1<sup>a</sup> ed. ACS Symposium Series 938, American Chemical Society, Washington, DC, 2006. Chapter 9. p. 114-131.

Matsumura, S., Tomizawa, N., Toki, A., Nishikawa, K., Toshima, K., 1999. Novel Poly(vinyl alcohol) – Degrading Enzyme and the Degradation Mechanism. *Macromolecules* 32, 7753-7761.

Miler, G. W., Lutzmann, H. H. Patent US4536532, 1985.

Mishra, S., Mohanty, A. K., Drzal, L. T., Misra, M., Hinrichsen, G., 2004. A Review on Pineapple Leaf Fibers, Sisal Fibers and Their Biocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering* 289, 955-974.

Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., Youghblood, J., 2011. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews* 40, 3941-3994.

Morán, J. I., Alvarez, V. A., Cyras, V. P., & Vázquez, A., 2008. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose*, 15, 149–159.

Morandi, G., Heath, L., Thielemans, W., 2009. Cellulose Nanocrystals Grafted with Polystyrene Chains through Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization (SI-ATRP). *Langmuir* 25, 8280-8286.

Moreira, F. K. V. Desenvolvimento de nanocomósitos poliméricos biodegradáveis a partir de pectina, amido e nanofibras de celulose. 2010. 213p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2010.

Morelli, F. C. Nanocompósito de PP/PP-g-AM/Argila Organofílica: Processamento, Propriedades Mecânicas, Termo-Mecânicas e de Permeação de Gás. 2009. 142p. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2009.

Moritani, T.; Okaya, T. 1998. Functional modification of poly(vinyl alcohol) by copolymerization: IV. Self-crosslinkable poly(vinyl alcohol)s. *Polymer* 39, 923-931.

Mutjé, P., Lopez, A., Vallejos, M.E., Lopez, J.P., Vilaseca, F., 2007. Full exploitation of *Cannabis sativa* as reinforcement/filler of thermoplastic composite materials. *Composites Part A Applied Science and Manufacturing* 38, 369–77.

Nakamae, M., Yuki, K., Sato, T., Maruyama, H., 1999. Preparation of polymer emulsions using a poly(vinyl alcohol) as protective colloid. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 153, 367-372.

Nishiyama, Y., Langan, P., Chanzy, H., 2002. Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose I $\beta$  from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. *Journal of American Chemical Society* 124, 9074-9082.

Nobussa, M., Minoru, K., Hiroshi, M. Patent JP2009263417A, 2009.

Okaya, T., Suzuki, A., Kikuchi, K., 1999. Importance of grafting in the emulsion polymerization of MMA using PVA as a protective colloid. Effect of initiators. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 153, 123-125.

Oksman, K., Bondenson, D., Syre, P. Patent US20080108772A1, 2008.

Oksman, K., Etang, J. A., Mathew, A. P., Jonoobi, M., 2011. Cellulose nanowhiskers separated from a bio-residue from wood bioethanol production. *Biomass & Bioenergy* 35, 146-152.

Oksman, K., Mathew, A. P., Bondeson, D. Kvien, I., 2006. Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. *Composites Science and Technology* 66, 2776-2784.

Oksman, K., Sain, M. Cellulose Nanocomposites: Processing, Characterization, and Properties. 1<sup>nd</sup> ed. ACS Symposium Series 938, American Chemical Society, Washington, DC, 2006.

Okubo, K., Fujii, T., Yamashita, N. 2005. Improvement of interfacial adhesion in bamboo polymer composite enhanced with micro-fibrilated cellulose. *JSME International Journal Series A* 48, 199-204.

Oliveira, E. D., Hagan, S. A., Gehrke, S. H., 2002. Influence of Microstructure on the Permeability and Modulus of Responsive Biopolymer Gels. *Advance in Biomaterials and Drug Delivery Systems* 1, 517-525.

Orts, W. J., Shey, J., Imam, S. H., Glenn, G. M., Guttman, M. E., and Revol, J. F., 2005. Application of cellulose microfibrils in polymer nanocomposites. *Journal of Polymers and Environmental* 13, 301-306.

O'Sullivan, A. C., 1997. Cellulose: the structure slowly unravels. *Cellulose* 4, 173-207.

Oudiani, A. E. L., Chaabouni, S. M., Sakli, F., 2011. Crystal transition from cellulose I to cellulose II in NaOH treated Agave americana L. fibre. *Carbohydrate Polymer* 86, 1221-1229.

Pandey, J. K., Lee, J. W., Chu, W. S., Kim, C. S., Lee, C. S., and Ahn, S. H., 2008. Cellulose nanowhiskers from grass of Korea. *Macromolecular Research* 16, 396-498.

Pandey, A., Soccol, C. R., Nigam, P., Soccol, V. T., 2000. Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: sugarcane bagasse. *Bioresource Technology* 74, 69-80.

Paralikar, S. A., Simonsen, J., Lombardi, J., 2008. Poly(vinyl alcohol)/cellulose nanocrystal barrier membranes. *Journal of Membrane Science* 320, 248-258.

Pasquini, D. Polpação organossolve/dióxido de carbono supercrítico de bagaço de cana-de-açúcar. 2004. 197p. Tese (Doutorado em Ciências - Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2004.

Pasquini, D., Teixeira, E. M., Curvelo, A. A. S., Belgacem, M. N., Dufresne, A., 2010. Extraction of cellulose whiskers from cassava bagasse and their applications as reinforcing agent in natural rubber. *Industrial Crops and Products* 32, 486-490.

Paul, D. R., Bucknall, C. B. Polymer Blends. 2<sup>a</sup> ed. New York: John Wiley&Sons, 2000.

Paul, D. R., Robeson, L. M., 2008. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer* 49, 3187-3204.

Pereira, D. S. J. Cinética de libertação da efedrina em matrizes de poli (álcool vinílico). 2010. 73p. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade de Coimbra, Coimbra. 2010.

Peresin, M. S., Habibi, Y., Vesterinen, A., Rojas, O. J., Pawlak, J. J., Seppala, J. V., 2010 a. Effect of Moisture on Electrospun Nanofiber Composites of Poly(vinyl alcohol) and Cellulose Nanocrystals. *Biomacromolecules* 11, 2471-2477.

Peresin, M. S., Habibi, Y., Zoppe, J. O., Pawlak, J. J., Rojas, O. J., 2010 b. Nanofiber Composites of Polyvinyl Alcohol and Cellulose Nanocrystals: Manufacture and Characterization. *Biomacromolecules* 11, 674-681.

- Petersson, L., Kvien, I., and Oksman, K., 2007. Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposites materials. *Composites Science and Technology* 67, 2535-2544.
- Peng, B. L.; Dhar, N., Liu, H. L., Tam, K. C., 2011. Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: a nanotechnology perspective. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 9999, 1-16.
- Podsiadlo, P., Choi, S., Shim, B., Lee, J., Cuddihy, M., Kotov, N. A., 2005. Molecularly Engineered Nanocomposites: Layer-by-Layer Assembly of Cellulose Nanocrystals. *Biomacromolecules* 6, 2914-2918.
- Podsiadlo, P., Kaushik, A. K., Arruda, E. M., Waas, A. M., Shim, B. S., Xu, J., Nandivada, H., Pumplun, B. G., Lahann, J., Ramamoorthy, A., Kotov, N. A., 2007. Ultrastrong and Stiff Layered Polymer Nanocomposites. *Science* 318, 80-83.
- Pu, Y., Zhang, J., Elder, T., Deng, Y., Gatenholm, P., and Ragauskas, A. J., 2007. Investigation into nanocellulosics versus acacia reinforced acrylic films. *Composites Part B* 38, 360-366.
- Purkait, B. S., Ray, D., Sengupta, S., Kar, T., Mohanty, A., Misra, M., 2011. Isolation of Cellulose Nanoparticles from Sesame Husk. *Industrial Engineering Chemistry Research* 50, 871-876.
- Ragahavan, D., 1995. Characterization of biodegradable plastics. *Polymer Plastics Technology Engineering* 34, 41-63.
- Rahman, M.A., 2011. Study on Modified Pineapple Leaf Fiber. *Journal of Textile and Apparel, Technology and Management* 7(2), 1-16.
- Rao, S., Jayaraman, K., Bhattacharyya, D., 2011. Short fibre reinforced cores and their sandwich panels: Processing and evaluation. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 42, 1236-1246.
- Reddy, N., Yang, Y., 2005. Biofibers from agricultural byproducts for industrial applications. *Trends in Biotechnology* 23, 22-27.
- Revol, J. F., Godbout, L., Dong, X. M., Gray, D. G., 1994. Chiral nematic suspensions of cellulose crystallites; phase separation and magnetic field orientation. *Liquid Crystals* 16, 127-134.

Robert, K., Tubs, K., Wu, T., Thermal Properties of Polyvinyl Alcohol. In: Finch, C. A., Polyninyl Alcohol – Properties and Applications. 1<sup>a</sup> ed. Londres, John Wiley & Sons. 1973. p. 167-181.

Roman, M., Winter, W. T., 2004. Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. *Biomacromolecules* 5, 1671–1677.

Roohani, M., Habibi, Y., Belgacem, N. M., Ebrahim, G., Karimi, A. N., Dufresne, A., 2008. Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers Nanocomposites. *European Polymer Journal* 44, 2489–2498.

Rosa, M. F., Medeiros, E. S., Malmonge, J. A., Gregorski, K. S., Wood, D. F., Mattoso, L. H. C., Glenn, G., Orts, W. J., Imam, S. H., 2010. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. *Carbohydrate Polymers* 81, 83–92.

Rosa, S. M. L., Rehman, N., de Miranda, M. I. G., Nachtigall, S. M. B., Bica, C. I. D., 2012. Chlorine-free extraction of cellulose from rice husk and whisker isolation. *Carbohydrate Polymers* 87, 1131–1138.

Rosa, S. M. L. Isolamento de Nanocristais de Celulose de Resíduos Agrícolas e Emprego em Nanocompósitos de Polipropileno. 2012. 116p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2012.

Rouilly, A., Rigal, L., 2002. Agro-materials: A bibliographic review. *J. Macromolecular Science, Part C: Polymer Review* C42, 441-479.

Rusli, R., Shanmuganathan, K., Rowan, S. J., Weder, C., Eichhor, S. J., 2011. Stress transfer in cellulose nanowhisker composites - Influence of whisker aspect ratio and surface charge. *Biomacromolecules* 12, 1363-1369.

Samir, M. A. S. A., Alloin, F., Paillet, M., Dufresne, A., 2004. Tangling Effect in Fibrillated Cellulose Reinforced Nanocomposites. *Macromolecules* 37, 4313-4316.

Samir, M. A. S. A., Alloin, F., Dufresne, A., 2005. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. *Biomacromolecules* 6, 612-626.

Satyamurthy, P., Jain, P., Balasubramanya, R. H., Vigneshwaran, N., 2011. Preparation and characterization of cellulose nanowhiskers from cotton fibres by controlled microbial hydrolysis. *Carbohydrate Polymers* 83, 122-129.

Segal, L., 1959. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile Research Journal* 29, 786-794.

Schievano, A., D'Imporzano, G., Adani, F., 2009. Substituting energy crops with organic wastes and agro-industrial residues for biogas production. *Journal of Environmental Management* 90, 2537-2541.

Schwall, C. T., Banerjee, I. A., 2009. Micro- and Nanoscale Hydrogel Systems for Drug Delivery and Tissue Engineering. *Materials* 2, 577-612.

Shi, J., Shi, S. Q., Barnes, H. M., Pittman, C. U. Jr., 2011. A chemical process for preparing cellulosic fibers hierarchically from kenaf bast fibers. *Bioresources* 6, 879-890.

Silva, D. J., D'Almeida, M. L. O., 2009. Cellulose Whiskers. *O Papel* 70, 34-52.

Silva, R., Haraguchi, S. K., Muniz, E. C., Rubira, A. F., 2009. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Química Nova* 32, 661-671.

Silvério, H. A., Flauzino Neto, W. P., Dantas, N. O., Pasquini, D., 2013. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from corncob for application as reinforcing agent in nanocomposites. *Industrial Crops and Products* 44, 427-436.

Siqueira, G., Bras, J., Dufresne, A., 2009. Cellulose Whiskers versus Microfibrils: Influence of the Nature of the Nanoparticle and its Surface Functionalization on the Thermal and Mechanical Properties of Nanocomposites. *Biomacromolecules* 10, 425-432.

Siqueira, G., Abdillahi, H., Bras, J., Dufresne, A., 2010 a. High reinforcing capability cellulose nanocrystals extracted from *Syngonanthus nitens* (Capim Dourado). *Cellulose* 17, 289-298.

Siqueira, G., Bras, J., and Dufresne, A., 2010 b. Luffa cylindrica as a lignocellulosic source of fiber, microfibrillated cellulose, and cellulose nanocrystals. *BioResources* 5, 727-740.

Siqueira, G., Bras, J., and Dufresne, A., 2010 c. Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications. *Polymers* 2, 728-765.

Siqueira, G., Tapin-Lingua, S., Bras, J., da Silva D., Dufresne A., 2011. Mechanical properties of natural rubber nanocomposites reinforced with cellulosic nanoparticles obtained from combined mechanical shearing, enzymatic and acid hydrolysis of sisal fibers. *Cellulose* 18, 57-65.

Šturcová, A., Davies, G.R., Eichhorn, S. J., 2005. Elastic modulus and stress-transfer properties of tunicate cellulose whiskers. *Biomacromolecules* 6, 1055–1061.

Sun, X.F., Xu, F., Sun, R.C., Fowler, P., Baird, M.S., 2005. Characteristics of degraded cellulose obtained from steam-exploded wheat straw. *Carbohydrate Research* 340, 97–106.

Taipina, M. O. Nanocristais de Celulose: Obtenção, Caracterização e Modificação de Superfície. 2012. 116p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2012.

Tang, C., Liu, H., 2008. Cellulose nanofiber reinforced poly(vinyl alcohol) composite film with high visible light transmittance. *Composites: Part A* 39, 1638–1643.

Tang, L., Weder, C., 2010. Cellulose whisker/epoxy resin nanocomposites. *Applied Materials & Interfaces* 2, 1073-1080.

Teixeira, E. M., Pasquini, D., Curvelo, A. A. S., Corradini, E., Belgacem, M. N., Dufresne, A., 2009. Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch. *Carbohydrate Polymers* 78, 422–431.

Teixeira, E. M., Corrêa, A. C., Manzoli, A., Leite, F. L., Oliveira, C. R., Mattoso, L. H. C., 2010 a. Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers. *Cellulose* 17, 595-606.

Teixeira, E. M., Oliveira, C. R., Mattoso, L. H. C., Corrêa, A. C., Paladin, P. D., 2010 b. Nanofibras de algodão obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida. *Polímeros* 20, 264-268.

Teixeira, E. M., Bondancia, T. J., Teodoro, K. B. R., Corrêa, A. C., Marconcini, J. M., Mattoso, L. H. C., 2011. Sugarcane bagasse whiskers: extraction and characterizations. *Industrial Crops and Products* 33, 63-66.

Ten, E., Turtle, J., Bahr, D., Jiang, L., 2010. Thermal and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/cellulose nanowhiskers composites. *Polymer* 51, 2652-2660.

Teodoro, K. B. R., Teixeira, E. M., Corrêa, A. C., Campos, A., Marconcini, J. M., Mattoso, L. H. C., 2011. Whiskers de fibra de sisal obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida: efeito do tempo e da temperatura de extração. *Polímeros* 21, 280-285.

Toyoshima, K. General Properties of Polyvinyl Alcohol in Relation to its Applications. In: Finch, C. A. Polyninyl Alcohol – Properties and Applications. 1<sup>a</sup> ed. Londres, John Wiley & Sons. 1973. p. 17-290.

Uddin, A. J., Araki, J., Gotoh, Y., 2011 a. Extremely oriented tunicin whiskers in poly(vinyl alcohol) nanocomposites. *Polymer International* 60, 1230–1239.

Uddin, A. J., Araki, J., Gotoh, Y., 2011 b. Characterization of the poly(vinyl alcohol)/cellulose whisker gel spun fibers. *Composites: Part A* 42, 741–747.

Upadhyay, D. J., Bhat, N. V., 2005. Separation of azeotropic mixture using modified PVA membrane. *Journal of Membrane Science* 255, 181-186.

Van den Berg, O., Capadona, J. R., Weder, C., 2007. Preparation of homogeneous dispersions of tunicate cellulose whiskers in organic solvents. *Biomacromoles* 8, 1353-1357.

Vietor, R., Newman, R., Ha, M., Apperley, D., Jarvis, M., 2002. Conformational features of crystal-surface cellulose from higher plants. *The Plant Journal* 30, 721-731.

Wang, B., Sain, M., 2007. Isolation of nanofibers from soybean source and their reinforcing capability on synthetic polymers. *Composites Science and Technology*, 67, 2521-2527.

Wang, N., Ding, E., Cheng, R., 2007 a. Thermal degradation behaviors of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups. *Polymer* 48, 3486-3493

Wang, B., Sain, M., Oksman, K., 2007 b. Study of structural morphology of hemp fiber from the micro to the nanoscale. *Applied Composite Materials* 14, 89–103.

Wang, Y. X., Cao, X. D. and Zhang, L. N., 2006. Effects of cellulose whiskers on properties of soy protein thermoplastics. *Macromolecular Bioscience* 6, 524-531.

Win, K. I., Feng, S. S., 2005. Effects of particle size and surface coating on cellular uptake of polymeric nanoparticles for oral delivery of anticancer drugs. *Biomaterials* 26, 2713-2722.

Xiao, B., Sun, X.F., Sun, R.C., 2001. Chemical, structural, and thermal characterization of alkali-soluble lignins and hemicelluloses, and cellulose from maize stems, rye straw, and rice straw. *Polymer Degradation and Stability* 74, 307–319.

Yano, H., Sugiyama, J., Nakagaito, A., Nogi, M., Matsuura, T., Hikita, M., Handa, K., 2005. Optically transparent composites reinforced with networks of bacterial nanofibers. *Advanced Materials* 17, 153-155.

Young, T. H., Hung, C. H., 2005. Behavior of embryonic rat cerebral cortical stem cells on the PVA and EVAL substrates. *Biomaterials* 26, 4291-4299.

Yuki, K., Nakamae, M., Sato, T., Maruyama, H., Okaya, T. 1991. The role of poly(vinyl alcohol) in emulsion polymerization. *Polymer International* 30, 513-517.

Yuki, K., Sato, T., Maruyama, H., Yamauchi, J., Okaya, T., 2000. Physical properties of acrylic copolymer emulsions using poly(vinyl alcohol) as protective colloid in comparison with those using surfactants. *Polymer International* 49, 1629-1635.

Zandersons, J., Gravitis, J., Kokorevics, A., Zhurinsh, A., Bikovens, O., Tardenaka, A., Spince, B., 1999. Studies of the Brazilian sugarcane bagasse carbonization process and products properties. *Biomass and Bioenergy* 17, 209-219.

Ziglio, R. B., Bezerra, J. R. M. V., Branco, I. G., Bastos, R., Rigo, M., 2007. Elaboração de Pães com Adição de Farinha de Sabugo de Milho. *Revista Ciências Exatas e Naturais* 9, 115-128.

Zoppe, J. O., Peresin, M. S., Habibi, Y., Venditti, R. A., Rojas, O. J., 2009. Reinforcing Poly( $\epsilon$ -caprolactone) Nanofibers with Cellulose Nanocrystals. *Acs Applied Materials & Interfaces* 1, 1996-2004.

Zou, Y., Xu, H., and Yang, Y., 2010. Lightweight polypropylene composites reinforced by long switchgrass stems. *Journal of Polymers and the Environment* 18, 464-473.

Zuluaga, R., Putaux, J. L., Restrepo, A., Mondragón, I., and Ganan, P., 2007. Cellulose microfibrils from banana farming residues: isolation and characterization. *Cellulose* 14, 585-592.

## **9. ANEXOS**

### **9.1. Anexo a) Artigo publicado**

Silvério, H. A., Flauzino Neto, W. P., Dantas, N. O., Pasquini, D., 2013. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from corncob for application as reinforcing agent in nanocomposites. *Industrial Crops and Products* 44, 427-436.