



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE CIÊNCIAS INTEGRADAS DO PONTAL
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Rua Vinte, 1600. Bairro Tupã, CEP 38304-402, Ituiutaba / MG



CAMILLA RODRIGUES LIMA

**ESTUDO DA MODIFICAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE BARREIRAS DE
COMPÓSITOS POLIMÉRICOS OBTIDOS A PARTIR DE ACETATO DE
CELULOSE/CELULOSE MICROCRISTALINA OU NANOFIBRA DE CELULOSE**

ITUIUTABA

2017

CAMILLA RODRIGUES LIMA

**ESTUDO DA MODIFICAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE BARREIRAS DE
COMPÓSITOS POLIMÉRICOS OBTIDOS A PARTIR DE ACETATO DE
CELULOSE/CELULOSE MICROCISTALINA OU NANOFIBRA DE CELULOSE**

Monografia de Conclusão de Curso
apresentada à Comissão Avaliadora como
parte das exigências do Curso de Graduação
em Química: Bacharelado Integral da
Faculdade de Ciências Integradas do Pontal
da Universidade Federal de Uberlândia.
Orientadora: Profa. Dra. Elaine Kikuti

ITUIUTABA

2017

CAMILLA RODRIGUES LIMA

**ESTUDO DA MODIFICAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE BARREIRAS DE
COMPÓSITOS POLIMÉRICOS OBTIDOS A PARTIR DE ACETATO DE
CELULOSE/CELULOSE MICROCRISTALINA OU NANOFIBRA DE CELULOSE**

Monografia de Conclusão de Curso apresentada à Comissão Avaliadora como parte das exigências do Curso de Graduação em Química: Bacharelado Integral da Faculdade de Ciências Integradas do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia.

27 de Novembro de 2017

COMISSÃO AVALIADORA:

Profª. Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção

Prof. Dr. Rodrigo Barroso Panatieri

Profª. Dra. Elaine Kikuti (orientadora)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família que foi porto seguro perante as dificuldades durante este percurso.

AGRADECIMENTOS

- A Deus por iluminar meu caminho e me dar forças.
- Em especial aos meus pais, Francisco (in memorian) e Joana, aos meus irmãos Carolina e Sebastião Vinícius, pelo incentivo e todo apoio;
- À toda minha família por sempre ter acreditado em mim e me apoiado na luta pela realização dos meus ideais;
- A Prof. Dra. Elaine Kikuti pela orientação e oportunidade de realização deste trabalho;
- A Prof. Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção pela dedicação, paciência e apoio nas discussões;
- Aos novos amigos de Ituiutaba, por toda atenção e carinho durante estes anos de graduação que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho;
- A todos os técnicos dos laboratórios, por toda ajuda proporcionada;
- Aos professores da Universidade Federal Uberlândia, campos pontal, por todo apoio e companheirismo.

EPÍGRAFE

“Quem decidir se colocar como juiz da Verdade e do Conhecimento é naufragado pela gargalhada dos deuses.”

Albert Einstein

RESUMO

O desenvolvimento de filmes poliméricos naturais biodegradáveis que possam atuar como barreira na proteção de alimentos, fármacos, entre outros é um dos desafios no emprego de materiais lignocelulósicos devido sua hidrofobicidade. Neste sentido, o presente trabalho teve como finalidade a produção de compósitos celulósicos obtidos pelo método de espalhamento de solução com evaporação de solvente (*casting*) visando avaliar a mudança do fluxo de água com a inserção de celulose microcristalina (MCC) ou Nanofibras de Celulose (NFC) em uma matriz de acetato de celulose (DAC). Foram utilizadas como matéria-prima na preparação dos filmes, soluções de concentrações de 8,0 % (m/v) de DAC com a incorporação de diferentes concentrações de MCC variando de 0,5 a 10,0 % e soluções de 10,0 % (m/v) de DAC com a incorporação de diferentes concentrações NFC entre 0,5 a 30,0 % (m/m). Verificou-se através da espectroscopia na região do infravermelho, que tanto a MCC quanto a NFC foram incorporadas durante a produção dos compósitos. Nos filmes de DAC/MCC o perfil do espectro observado foi parecido com a DAC o que indica que houve uma boa dispersão da MCC, enquanto para os filmes de DAC/NFC, na região de 1500-1000 cm^{-1} , as bandas da NFC se sobrepõem as bandas do DAC, devido a formação de alguns aglomerados e agregados de fibras nos filmes. Nas medidas do fluxo de vapor de água (J), observou-se que os compósitos de MCC apresentam uma tendência de diminuição do fluxo de água com o aumento de celulose cristalina na matriz polimérica dificultando a capacidade do fluxo de água, ao contrário dos compósitos de NFC que apresentou um aumento do fluxo de água com a adição de NFC de 0,5 a 30,0%, indicando a limitação da dispersão da NFC na matriz polimérica, devido as numerosas ligações de hidrogênio entre as cadeias celulósicas as fibras tendem a se agregar principalmente em elevadas concentrações preferindo a associação entre as fibras do que com a matriz polimérica (DAC) mais hidrofóbica.

Palavras-chave: Compósitos celulósicos, celulose microcristalina, nanofibra de celulose, fluxo de vapor de água.

ABSTRACT

The present work aims at the production of cellulosic composites obtained by the *casting* method. Solutions of 8.0% (m/v) cellulose diacetate (DAC) concentrations with the incorporation of different concentrations of microcrystalline cellulose (MCC) ranging from 0.5 to 10.0 % and solutions of 10.0% (m/v) of DAC with the incorporation of different concentrations of cellulose nanofiber (NFC) ranging from 0.5 to 30.0 %. In the present work the modifications of the properties of composite barriers were studied. It was verified by infrared spectroscopy that both MCC and NFC were incorporated during the production of the composites. In the DAC / MCC films the observed spectral profile was similar to the DAC indicating that there was a good dispersion of the MCC, whereas for the DAC / NFC films, in the region of 1500-1000 cm⁻¹, the NFC bands the DAC bands overlap, due to the formation of some agglomerates and fiber aggregates in the films. In the measurements of the water vapor flow (J), it was observed that MCC composites exhibit a tendency to decrease the water flow with the increase of crystalline cellulose in the polymer matrix, making the water flow capacity difficult, unlike NFC composites which showed an increase in water flux with the addition of NFC from 0.5 to 30.0%, indicating the limitation of the NFC dispersion in the polymer matrix, due to the high crystallinity associated with the strong intermolecular interactions of this material.

Keywords: Cellulosic composites, microcrystalline cellulose, cellulose nanofiber, water vapor flow.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Estrutura molecular da celulose (SANTOS et al.,2012).	12
Figura 2: Estrutura molecular da celulose (n = grau de polimerização) (CASTRO, 2010).	13
Figura 3: Representação das ligações de hidrogênio na estrutura cristalina da celulose. A) ligações de hidrogênio intermolecular e B) ligações de hidrogênio intramolecular (Adaptado de FERREIRA, 2013).	14
Figura 4: Figura esquemática das regiões cristalinas e amorfas das microfibrilas de celulose (D'ALMEIDA, 2009).	14
Figura 5: Ilustração da hidrólise ácida de celulose microcristalina (FERREIRA, 2013).	16
Figura 6: Grupos éster-sulfatos introduzidos nas cadeias de celulose durante preparação de MCC em H ₂ SO ₄ (PEREIRA, 2014).	16
Figura 7: Modelo estrutural das fibras vegetais em diferentes dimensões (LUNZ; COUTINHO; SIMAO, 2012).	17
Figura 8: Fórmula estrutural do acetato de celulose (RIBEIRO, 2013).	18
Figura 9: Mecanismo proposto para reação de acetilação do acetato de celulose (RIBEIRO, 2013).	19
Figura 10: Célula de pesagem (Copo de Payne) para as medidas de fluxo 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; RUVULO FILHO, 2010).	24
Figura 11: Espectros de FTIR para membranas DAC em diferentes concentrações de MCC.	26
Figura 12: Espectros de FTIR para membranas DAC em diferentes concentrações de NFC.	27
Figura 13: Representação gráfica de Δm em função do tempo para todas as membranas de DAC com MCC.	28
Figura 14: Representação gráfica de Δm em função do tempo para todas as membranas de DAC com NFC.	29

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 Polímeros	12
1.1 Celulose.....	13
1.2.1 Materiais Celulósicos.....	15
1.2.1.1 Celulose Microcristalina (MCC).....	15
1.2.1.2 Nanofibra de Celulose (NFC)	17
1.2.1.3 Acetato de Celulose (AC)	18
1.3 Membranas	20
1.4 Compósitos e Nanocompósitos	20
2 OBJETIVOS	21
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	22
3.1 Preparação das membranas poliméricas.....	22
3.1.1 Membranas de compósitos de diacetato de celulose (DAC) com MCC	22
3.1.2 Membranas de compósitos de diacetato de celulose (DAC) com nanofibras de celulose (NFC)	22
3.2 Caracterização dos materiais.	23
3.1.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – FTIR	23
3.1.2 Ensaio de Permeação ao Vapor de Água ($P_{\text{água}}$).....	23
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
4.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier- FTIR..	25
4.2 Ensaio do fluxo de vapor de água (J).....	28
5 CONCLUSÃO	32
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	33

1 INTRODUÇÃO

1.1 Polímeros

Os polímeros são macromoléculas orgânicas ou inorgânicas formadas por um grande número de unidades moleculares repetidas unidas através de ligações covalentes. Esta palavra vem do latim, poli, muitos e mero significa partes. Devido as numerosas ligações química, a maior parte dos polímeros apresentam grande estabilidade físico-química e a formação de longas cadeias que resulta em um composto de alta massa molecular. Essas unidades que se repetem são conhecidas como unidades monoméricas (SILVA, 2003).

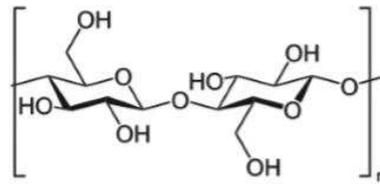


Figura 1: Estrutura da unidade repetitiva da celulose: celobiose (SANTOS et al.,2012).

A classificação dos polímeros pode ser feita de acordo com a origem, podendo ser natural, como a seda, a celulose, as fibras de algodão, borracha natural etc, ou sintético, como o polipropileno, o polietileno, poliacrilamida, entre outros. Os polímeros possuem ampla aplicação na área de materiais devido a propriedades como: baixa densidade; baixo custo; adequada resistência mecânica. O consumo de polímeros, principalmente os sintéticos, aumentou de forma significativa tornando o seu descarte um problema ambiental, pois muitos polímeros sintéticos além de serem oriundos de fontes não renováveis, poucos são biodegradáveis (SPINACÉ, 2005).

Uma estratégia que tem sido utilizada para reduzir o descarte de resíduo polimérico é a reciclagem. Nesse método, pode ocorrer o reaproveitamento desses resíduos, obtendo o mesmo material ou outros materiais de forma que os produtos finais de ambos possam ser úteis comercialmente. A reciclagem apresenta como principais vantagens: a redução da quantidade de resíduo sólido; diminuições do consumo de matéria-prima e de energia, além de aumentar a vida útil de aterros sanitários (FRANCHETTI, 2006).

Diante deste cenário, uma área que tem se destacado na literatura especializada é o desenvolvimento de materiais poliméricos biodegradáveis de fonte renováveis mais baratas. Estas fontes se apresentam em abundância na natureza e podem ser oriundas de resíduos. Um exemplo de biopolímero que apresenta estas vantagens é a celulose (D'ALMEIDA, 2009).

1.2 Celulose

A celulose é um polímero natural e uma das fontes renováveis mais abundantes encontrada na natureza na forma de fibras naturais de origem vegetal que são caracterizadas como matérias-primas lignocelulósicas. A celulose pode ainda ser produzida na forma livre (sem lignina e hemicelulose) por animais e microrganismos. Entretanto a celulose de origem vegetal é mais abundante, algumas fibras estão disponíveis em resíduos de atividade agrícola, resíduos urbanos, em resíduos agroindustriais ou ocorrem espontaneamente na natureza. Esta grande disponibilidade de fibras lignocelulósicas em conjunto com a necessidade de se buscar fontes renováveis para a produção de polímeros favorece os avanços tecnológicos que possam agregar valores aos produtos da agroindústria e a diminuir os resíduos sólidos (RUBIRA, 2009).

Neste contexto, a área de desenvolvimento de materiais poliméricos e compósitos, oriundo de fontes renováveis, vem ganhando destaque na literatura especializada com o intuito de assegurar a preservação ambiental e agregação de valor aos produtos agroindustriais sem prejuízo da qualidade de vida da sociedade. Isso ocorre devido ao interesse e preocupação mundial em diminuir o impacto ambiental incentivando o investimento no desenvolvimento de tecnologias “verdes” para minimizar a utilização de plásticos sintéticos por não serem biodegradáveis (RUBIRA, 2009).

A celulose foi a fonte renovável escolhida para o desenvolvimento deste trabalho devido as suas características. Com relação a sua estrutura mostrada na Figura 2, pode-se observar que é um polímero linear constituído por unidades de glicose que estão unidas por ligações glicosídicas $\beta(1,4)$ e a unidade repetitiva da celulose é denominada de celobiose. Cada unidade de glicose contém três hidroxilas livres ligadas aos carbonos 2, 3 e 6, respectivamente (CASTRO, 2010).

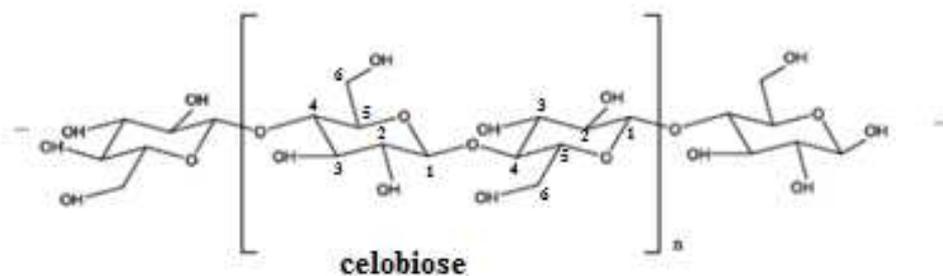


Figura 2: Estrutura molecular da celulose (n = grau de polimerização) (CASTRO, 2010).

As macromoléculas de celulose tendem a formar ligações de hidrogênio inter e intramoleculares devido à proximidade entre moléculas de celulose e a presença de grupos

hidroxila na sua estrutura. Os grupos hidroxilas são os principais responsáveis pelo comportamento físico e químico da celulose (GOMES, 2010). As ligações intramoleculares acontecem entre unidades de glicose da mesma molécula, e as ligações intermoleculares ocorrem entre unidades de moléculas de glicose de moléculas adjacentes (Figura 3) (FERREIRA, 2013).



Figura 3: Representação das ligações de hidrogênio na estrutura cristalina da celulose. A) ligações de hidrogênio intermolecular e B) ligações de hidrogênio intramolecular (Adaptado de FERREIRA, 2013).

Por causa dessas ligações em conjunto com forças de Van der Waals, entre moléculas em diferentes planos, ocorrem à formação de uma estrutura compacta com zonas ordenadas, formando as regiões cristalinas da celulose que alteram com zonas menos ordenadas denominada amorfas, como visto na Figura 4 (D'ALMEIRA, 2009).

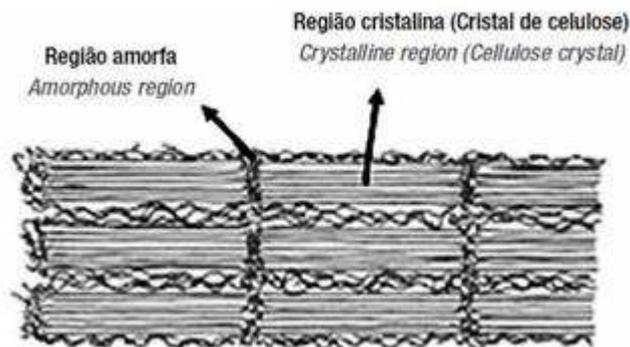


Figura 4: Figura esquemática das regiões cristalinas e amorfas das microfibrilas de celulose (D'ALMEIDA, 2009).

Na região cristalina, a fibra tem maior resistência à tração, ao alongamento e a solvatação (absorção de solventes), limitando as possibilidades de uso da celulose pelo fato de possuir pouca acessibilidade a solventes e reagentes mais comuns, possuindo baixa reatividade na forma nativa (D'ALMEIDA, 2009). A reatividade da celulose, as propriedades dos materiais

celulósicos modificados e a eficiência das reações, são influenciadas diretamente pelas ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, pela cristalinidade, pela estrutura, pelo tamanho do cristal, pelas interações com água e pelo tamanho das fibras celulósicas de origem (CRUZ, 2011).

A proporção entre as regiões cristalina e amorfa, que determina o grau de cristalinidade e as características dimensionais dos domínios cristalinos são variáveis, o que permite possuir diferentes tipos de celulose (D'ALMEIDA, 2009).

A celulose microcristalina (MCC), as nanopartículas de celulose e a celulose microfibrilada, têm sido foco de estudos que dedicam à compreensão desses materiais e suas aplicações. Os estudos mostram que as nanopartículas de celulose podem ser utilizadas como cargas para melhorar as propriedades mecânicas e de barreira de biocompósitos. Seu uso para a embalagem industrial está sendo investigado, com estudos contínuos para encontrar soluções inovadoras para sistemas eficientes e sustentáveis (SIQUEIRA, 2010).

Na indústria do papel existem estudos para melhorar as propriedades mecânicas do papel. Muitas são as formas de aprimorar a qualidade do papel, especialmente a adição de produtos químicos ao processo de produção visando um papel com melhor entrelaçamento entre as fibras e conseqüentemente o aumento das propriedades de resistência do papel. Pensando nesse contexto, as microfibrilas de celulose podem ser incorporadas ao papel com o objetivo de aumentar as propriedades e dar um melhor acabamento ao papel, pois devido ao tamanho microscópico das fibras tem o potencial de ocupar pequenos espaços vazios e, proporcionar um melhor entrelaçamento das fibras, tornando-se um provável aditivo para o papel (POTUSKI, 2014).

1.2.1 Materiais Celulósicos obtidos do tratamento químico e mecânico da celulose.

1.2.1.1 Celulose Microcristalina (MCC)

A MCC pode ser obtida pela hidrólise ácida do papel. A hidrólise em condições controladas (temperatura, tempo de reação, tipo do ácido, concentração do ácido e proporção de ácido/celulose) libera microcristais celulósicos estáveis com arranjo linear rígido, pois durante a hidrólise ocorre uma ruptura parcial das cadeias polimérica diminuindo o grau de polimerização devido a cisão hidrolítica. A solução ácida penetra nas regiões amorfas e reagem com a celulose levando a cisão das ligações β -1,4 e a MCC resultante é removida por uma lavagem e filtração subsequentes (SILVA, 2009).

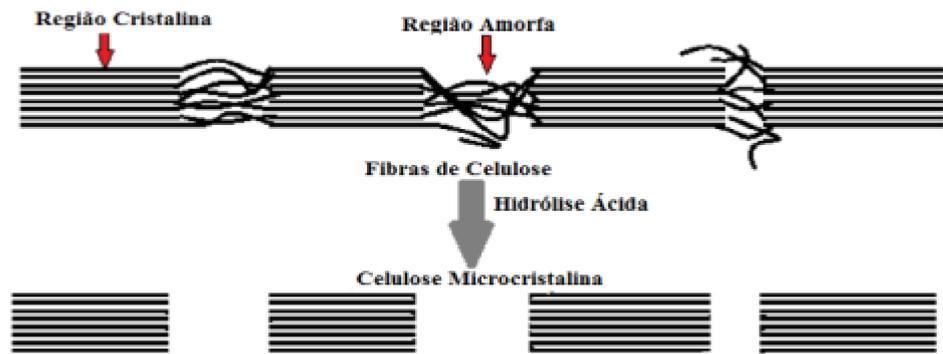


Figura 5: Ilustração da hidrólise ácida de celulose microcristalina (FERREIRA, 2013).

A hidrólise pode ser realizada utilizando o H_2SO_4 ou HCl , sob condições controladas (tempo, temperatura, concentração do ácido). O tipo de ácido influencia na morfologia e propriedades da MCC. O ácido clorídrico quando utilizado, é obtido um material com limitada dispersão em solução aquosa, pois as partículas tendem a se agregar devido às ligações de hidrogênio. Quando se utiliza ácido sulfúrico a superfície da MCC fica carregada com cargas negativas facilitando a dispersão das mesmas em água, devido a repulsão eletrostática entre as partículas de MCC (Figura 6). A presença dessas cargas, por outro lado, diminui a estabilidade térmica das MCC. Tem ocorrido o uso combinado desses dois ácidos com o intuito de se obter materiais com boas propriedades térmicas e de dispersão em água (PEREIRA, 2014).

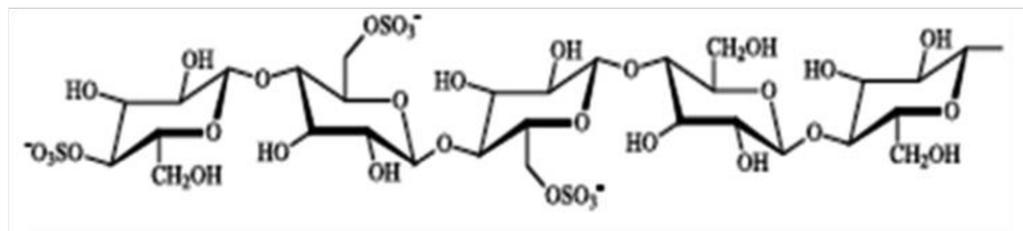


Figura 6: Grupos éster-sulfatos introduzidos nas cadeias de celulose durante preparação de MCC em H_2SO_4 (PEREIRA, 2014).

A MCC utilizada neste trabalho foi produzida no laboratório de pesquisa, utilizando método de hidrólise ácida com uma solução aquosa de ácido sulfúrico usando como matéria-prima lignocelulósica folhas de papel A4, em condições de temperatura 90°C em 60 min.

1.2.1.2 Nanofibra de Celulose (NFC)

Define-se nanotecnologia como sendo um conjunto de tecnologias em que a estrutura da matéria é controlada em escala nanométrica para produzir novos materiais com propriedades únicas (VIANA, 2013).

A nanofibra de celulose (NFC) tem despertado interesse nos últimos tempos devido às suas propriedades únicas associadas a sua dimensão nanométrica, tais como, elevadas cristalinidade, rigidez, resistência à tração, superfície específica e transparência. As NFC possuem uma capacidade muito maior de estabelecer ligações de hidrogênio e ainda assim, este material continua sendo celulose, ou seja, um produto natural biodegradável (NUNES, 2014).

Os produtos têm grandes aplicações nas áreas de cosméticos, médica, eletrônica, industrial têxtil, farmacêutica, química, alimentícia e aeroespacial. Para substituir as fibras convencionais em compósitos para aplicações estruturais e semi-estruturais, são utilizadas as fibras vegetais, especialmente as de madeira, como importante fonte de material de reforço. Trata-se de um material ecologicamente correto e de baixo custo, além de estar disponível na natureza e possuir elevadas propriedades mecânicas (VIANA, 2013).

As nanofibras podem ser obtidos a partir de várias fontes tais como fibras naturais e são extraídas das paredes celulares (Figura 7). Os tipos de processos de produção de NFC se dividem em biológico, químico, mecânico ou através de uma combinação destes processos. Para obter nanofibras existem diversas fontes de celulose disponíveis e diferentes técnicas de produção que podem, ou não, ser combinados entre si. Isto resulta num grande espectro de NFC que podem ser produzidas com dimensões e propriedades distintas e que, por sua vez, têm diferentes aplicações (NUNES, 2014). O estudo da nanotecnologia aponta resultados promissores, mas também apresenta desafios particulares, como por exemplo, o manuseio da matéria em escala atômica (VIANA, 2013).

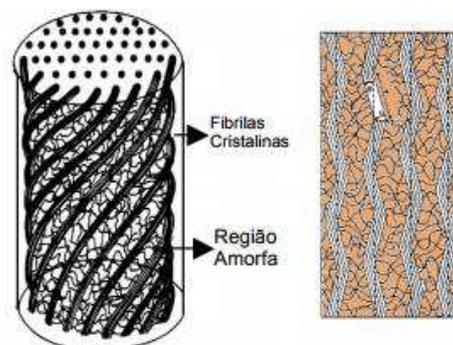


Figura 7: Modelo estrutural das fibras vegetais em diferentes dimensões (LUNZ; COUTINHO; SIMAO, 2012).

A NFC tem escala nanométrica em seu diâmetro enquanto a MCC tem escala micro como um todo. A NFC utilizada neste trabalho foi fornecida pela empresa Suzano Papel e Celulose.

1.2.1.3 Acetato de Celulose (AC)

Um dos mais importantes ésteres orgânicos é o acetato de celulose (AC), Figura 8, sendo amplamente utilizado em produtos da indústria têxtil devido a sua transparência, brilho e baixo custo, podem também serem aplicados em fibras, plásticos, dentre outros como produção de membranas para processos de separação (RIBEIRO, 2013).

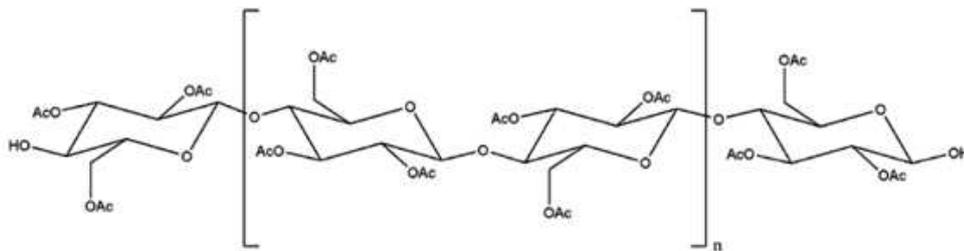


Figura 8: Fórmula estrutural do acetato de celulose (RIBEIRO, 2013).

Normalmente, a celulose é convertida em derivados, como o caso dos AC, que apresentam propriedades físicas e químicas muito peculiares, permitindo que sejam usados em diversas áreas de aplicação (GOMES, 2010). Desta forma podem-se obter materiais com diferentes graus de substituição, sendo o grau de substituição o número médio de grupos acetila que substituem as hidroxilas por unidade glicosídica (RIBEIRO, 2013).

Sua produção é a partir da reação da celulose e ácido acético (acetilação da celulose), tendo o anidrido acético como agente acetilante e o ácido sulfúrico ou o perclórico como catalisadores. Na reação ocorre a substituição de um ou mais dos três agrupamentos de hidroxilas da celulose pelo grupamento acetil do ácido acético. A Figura 9 apresenta um mecanismo de reação de acetilação da celulose (RIBEIRO, 2013).

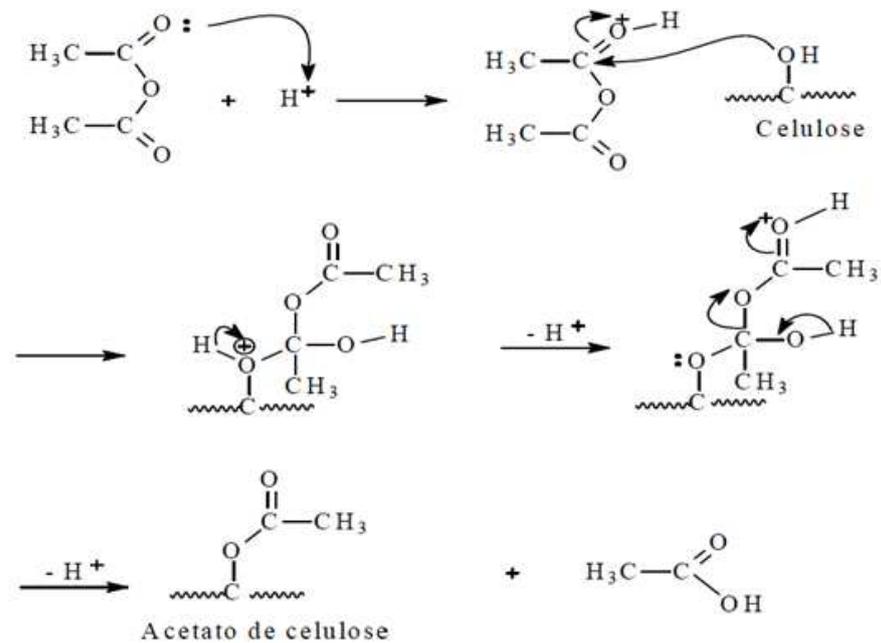


Figura 9: Mecanismo proposto para reação de acetilação do acetato de celulose (RIBEIRO, 2013).

Os derivados acetilados de celulose são utilizados na produção de membranas e essas membranas poderão ser aplicadas em processos de separação, como osmose inversa e hemodiálise (RIBEIRO *et al.*, 2009).

Os derivados de celulose geralmente são utilizados para modificar a viscosidade, estabilizar suspensões, formar filmes, entre outros. Conseqüentemente, tem sido utilizado em muitos processos industriais. A dificuldade de produzir esses derivados de celulose está no fato da celulose apresentar baixa solubilidade na maioria dos solventes (CRUZ, 2011). O acetato de celulose é a matéria-prima abundante que permite o desenvolvimento de materiais recicláveis. Trata-se de um polímero termoplástico essencialmente rígido com alguma flexibilidade devido às ligações de hidrogênio originadas pelos grupos hidroxila existentes na estrutura. Cientistas descobriram que o acetato de celulose se dissolve em acetona e com essa descoberta começaram a fabricar filmes do polímero que foram usados como reforço de materiais com intuito de se tornarem à prova de água (SANTOS, 2005).

O acetato de celulose utilizado neste trabalho foi fornecido pela empresa Rhodia Solvay.

1.3 Membranas e filmes poliméricos

Membrana pode ser definida como uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases. As

membranas apresentam diferentes morfologias e de um modo geral podem ser classificadas como densas, porosas e compostas. As membranas densas e porosas podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura. Caso diferentes materiais sejam empregados no preparo de cada região a membrana será do tipo composta (TRINDADE, 2010).

Para os variados processos, as membranas são produzidas a partir de diversos materiais poliméricos. O acetato de celulose é utilizado na fabricação de membranas para processos distintos. Uma das aplicações de derivados de celulose é a produção de membranas que podem ser utilizadas em processos de separação, tais como, osmose inversa, hemodiálise e liberação controlada de bioativos. Nesse processo, as membranas se comportam como barreiras semipermeáveis, cuja seletividade à passagem do soluto depende do tamanho das moléculas e do tamanho dos poros das mesmas (MEIRELES, 2007).

Esses processos diferem dos processos clássicos de separação, em função do tamanho ou das características físico-químicas das espécies a serem separadas. Deste modo, os processos de separação por membranas tornam-se processos industriais técnicos e comercialmente vantajosos, quando comparados aos processos tradicionais (filtração simples, extração, absorção, etc.), principalmente por ter menor demanda energética, aumento na flexibilidade operacional, melhoria na seletividade e qualidade do produto final (ARAÚJO, 2014).

No caso do emprego do uso de polímeros como barreira para evitar o transporte de massa de uma espécie indesejada, muitas vezes se observa o termo filme polimérico. Neste sentido, os termos filmes poliméricos e membranas se confundem. Para tentar esclarecer estes termos a IUPAC faz algumas recomendações:

Segundo a IUPAC (1996), membrana é uma estrutura que possui dimensões laterais muito maiores que sua espessura, através da qual pode ocorrer transferência de massa sob diferentes condições de forças motrizes.

Considerando a aplicação, muitas vezes se observa o termo filmes poliméricos usado na produção de eletrodos, revestimentos, embalagens. Neste caso, a IUPAC (1994) trata filme como um termo genérico que se refere a matéria condensada em uma dimensão.

Neste trabalho, o termo filme será utilizado para designar a matriz polimérica (fase contínua) do composito que será produzido pela inserção de MCC ou NFC.

1.4 Compósitos e Nanocompósitos

Compósitos são materiais constituídos por duas fases; a fase contínua que é a matriz e a outra fase que é denominada fase dispersa ou fase de reforço. As dimensões da fase dispersa

podem variar de escala nanométrica a macrométrica. A matriz e o reforço são quimicamente diferentes e são separadas por uma interface bem definida (SILVÉRIO; CÉSAR, 2013).

É de interesse o uso de fibras naturais para o desenvolvimento de compósitos por apresentar uma natureza renovável e uma ampla fonte de matéria prima. Podem ser obtidos a partir de resíduos industriais, tecidos, papel e cascas de frutas.

Os nanocompósitos são definidos como os compósitos constituídos por reforços que possui pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica. Apresentam um ganho de propriedades, comparados com os compósitos convencionais, tais como mecânica, térmica, ópticas, de barreira e de biodegradação a um baixo teor de nanopartículas bem dispersas na matriz (SILVÉRIO, 2013).

Dentre as diferentes técnicas de processamento para preparar os compósitos e nanocompositos, a mais utilizada é a técnica de evaporação do solvente (*casting*), o método consiste em dissolver um polímero em solvente adequado, deixando-o evaporar até a formação de uma película (SILVÉRIO, 2013).

Neste contexto a MCC e NFC são materiais lignocelulósicos com propriedades interessantes para serem utilizados como agente de reforço e/ou barreira em compósitos poliméricos usando diacetato de celulose como matriz.

2 OBJETIVO

O objetivo principal deste trabalho foi produzir e caracterizar através de propriedades de transporte compósitos de diacetato de celulose (DAC) com dois tipos de fase dispersa: celulose microcristalina (MCC) e nanofibras de celulose (NFC).

Os objetivos específicos do presente trabalho foram:

- Avaliar os principais grupos funcionais dos polímeros sem modificação e dos compósitos produzidos a partir do DAC com MCC obtida a partir da hidrólise ácida do papel A4 ou do DAC com NFC produzida pela Suzano Papel e Celulose, pelo uso da espectroscopia na região do infravermelho;
- Avaliar a propriedade de barreira através do transporte de vapor de água através do DAC e dos compósitos produzidos.

3 PARTE EXPERIMENTAL

No presente trabalho, para caracterizar as membranas de compósitos produzidas, foram empregadas as técnicas de transmitância a luz ultravioleta-visível e de barreira à água.

3.1 Preparação das membranas poliméricas

3.1.1 Membranas de compósitos de diacetato de celulose (DAC) com MCC

As membranas foram produzidas pelo método de *casting*. Para tal, as membranas de DAC com MCC, primeiramente, foram preparadas 4 soluções 8,0 % (m/v) de DAC em acetona. Pesou-se 0,150 g de DAC, transferiu-se para o béquer de 100 mL e foi adicionado o volume de 20 mL de acetona. Com uma caneta, marcou-se a posição do menisco que delimita a interface solução/ar. Esta operação permite a inserção de mais solvente se ocorrer evaporação do mesmo durante o processo de solubilização. Utilizou-se um agitador e uma barra magnética no béquer, para a solubilização. Enquanto o DAC se solubiliza, foram preparadas 4 soluções de concentrações 0,5; 1,0; 5,0 e 10 % de MCC em acetona e uma em branco. Assim que ocorreu a solubilização completa de DAC em acetona, foram preparadas 4 misturas de DAC com MCC (em diferentes concentrações) e as mesmas foram agitadas por 30 minutos em um agitador e barra magnética. Após esse tempo, cada mistura foi colocada em uma placa de Petri e colocou-as de baixo de uma bacia plástica, junto com um béquer contendo acetona, para evitar que a evaporação do solvente ocorresse muito rápida. Assim que houve a evaporação do solvente e a formação do filme, os mesmos foram retirados da placa para realizar futuras caracterizações.

3.1.2 Membranas de compósitos de diacetato de celulose (DAC) com (NFC)

As membranas foram produzidas pelo método de *casting*. Para tal, as membranas de DAC com NFC, primeiramente, foram preparadas 5 soluções 10,0 % (m/v) de DAC em acetona. Primeiramente, realizou-se a troca de solvente, pegou-se uma quantidade de amostra de NFC e adicionou-se um volume de acetona por 3 vezes. Em seguida, pesou-se 1,5 g de NFC, transferiu-se para o béquer de 100 mL e foi adicionado o volume de 20 ml de acetona. Com uma caneta, marcou-se a posição do menisco que delimita a interface solução/ar. Esta operação permite a inserção de mais solvente se ocorrer a evaporação do mesmo durante o processo de solubilização. Utilizou-se um agitador e uma barra magnética no béquer, para a solubilização.

Enquanto o DAC se solubiliza, foram preparadas 5 soluções de concentrações 0,5; 1,0; 5,0; 10 e 30 % de NFC em acetona e uma em branco. Assim que ocorreu a solubilização completa de DAC em acetona, foram preparadas 6 misturas de DAC com NFC (em diferentes concentrações) e as mesmas foram agitadas por 30 minutos em um agitador e barra magnética. Após esse tempo, cada mistura foi colocada em uma placa de Petri e colocou-as de baixo de uma bacia plástica, junto com um béquer contendo acetona, para evitar que a evaporação do solvente ocorresse muito rápida. Assim que houve a evaporação do solvente e a formação do filme, os mesmos foram retirados da placa para realizar futuras caracterizações.

3.2 Caracterização dos materiais

3.2.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – FTIR

As membranas de DAC/acetona (8,0% (m/v)) com % MCC e de DAC/acetona (10,0% (m/v)) com % NFC, foram caracterizadas por FTIR usando um equipamento IR Prestige – 21 da Shimadzu, para a observação da evolução das modificações químicas do polímero. As amostras foram maceradas e misturadas com KBr para preparar as pastilhas. Os espectros foram registrados de 400 a 4000 cm^{-1} , com 32 varreduras e uma resolução de 4 cm^{-1} .

3.2.2 Ensaio de Permeação ao Vapor de Água ($P_{\text{água}}$)

O fluxo de vapor de água através das membranas foi medido usando um sistema do copo de Payne representado pela Figura 10. As membranas DAC/acetona 8,0% (m/v) com % MCC e de DAC/acetona 10% (m/v) com % NFC, foram cortadas na forma de disco, com diâmetros de 3,0 cm cada e suas espessuras, previamente medidas utilizando-se um micrômetro Pantec (resolução 0,001 mm).

No 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 um dessecador, tendo em seu interior um agente dessecante, no caso o óxido de fósforo (pentóxido) que gera um gradiente de pressão, permitindo a permeação ao vapor d'água através do filme polimérico. Por pesagem, a perda de massa do sistema foi acompanhada inicialmente a cada 20 minutos e posteriormente a cada 1 hora, sendo feitas medidas até que a relação $\frac{\Delta m}{\Delta t}$ fosse constante, atingindo a condição de estado estacionário. Por meio das Equações 1 e 2, o

fluxo de água e a permeação ao vapor de água foram, respectivamente, calculados (FERREIRA JÚNIOR, 2009).

$$J = \frac{\Delta m}{\Delta t} \cdot \frac{1}{A} \quad (1)$$

$$P_{\text{Água}} = \frac{J \cdot L}{\Delta P_{\text{Água}}} \quad (2)$$

Onde: $\frac{\Delta m}{\Delta t}$ é o coeficiente angular da reta.

A é a área dos copos de Payne (7,065 cm²).

L é a espessura da membrana.

ΔP em temperatura ambiente equivalente a 23,76 mmHg.

J é o fluxo de água.

$P_{\text{Água}}$ é a permeação ao vapor de água.

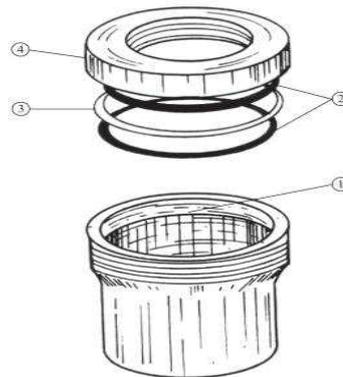


Figura 10: Célula de pesagem (Copo de Payne) para as medidas de fluxo de vapor de água. 1) borda interna para selagem do filme polimérico; 2) anéis de borracha; 3) anel de alumínio; 4) tampa do copo. (MORELLI; RUVOLO FILHO, 2010).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os compósitos Diacetato de celulose (DAC)/celulose microcristalina (MCC) e Diacetato de celulose (DAC)/nanofibra de celulose (NFC) foram avaliados quanto as propriedades químicas e propriedades de barreira considerando o emprego de dois tipos de fase dispersa: a celulose microcristalina e as nanofibras de celulose. Em relação às propriedades químicas os compósitos foram investigados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.

4.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – FTIR

A espectroscopia é uma das técnicas utilizada no estudo da estrutura molecular de compostos orgânicos e particularmente dos polímeros. O espectro na região do infravermelho é capaz de determinar as posições (número de onda) e as intensidades relativas de todas as absorções, ou picos, na região do infravermelho que são registrados graficamente o que permite associar a grupos funcionais presentes que estão diretamente relacionados à natureza química de cada componente macromolecular (FERREIRA, 2013).

A radiação na região do infravermelho corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das micro-ondas. As moléculas quando absorvem radiação no infravermelho, são excitadas para atingir seu estado de maior energia. O registro gráfico da porcentagem de radiação absorvida (ou transmitida) por uma amostra de substância, em função do número de onda (ou comprimento de onda) da radiação infravermelha incidente, é o que se chama espectro infravermelho (CRUZ, 2011).

Para avaliar os filmes de DAC e os filmes dos compósitos produzidos em relação a dispersão das partículas foi analisado a presença de grupos funcionais dos dois materiais nos espectros como forma de inferir sobre possível agregação ou heterogeneidades na formação dos filmes. As figuras 11 e 12 apresentam os espectros na região do infravermelho para os compósitos DAC/MCC em diferentes porcentagens de MCC e DAC/NFC.

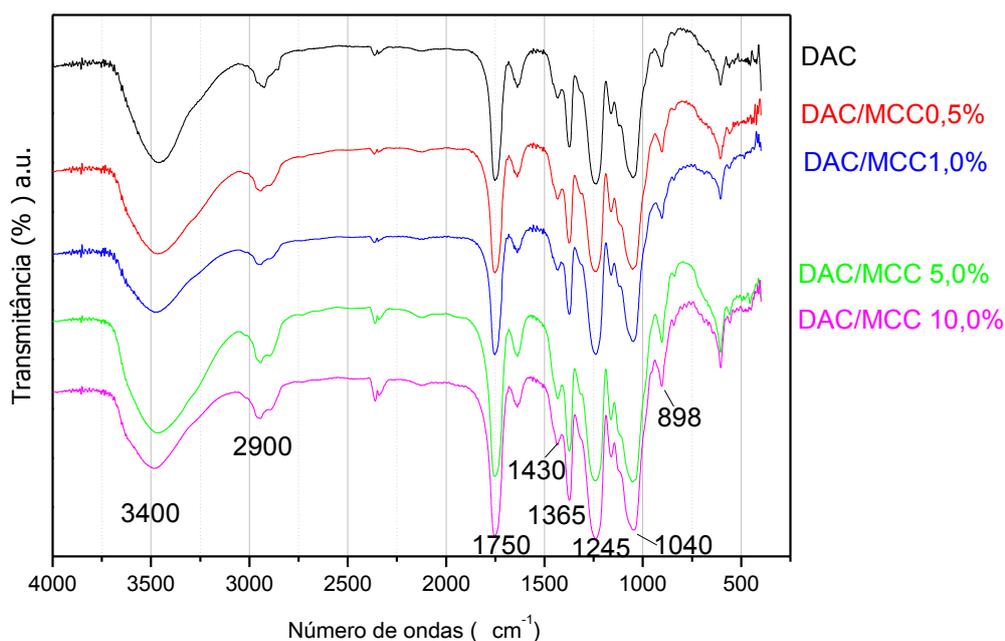


Figura 11: Espectros de FTIR para membranas DAC em diferentes concentrações de MCC.

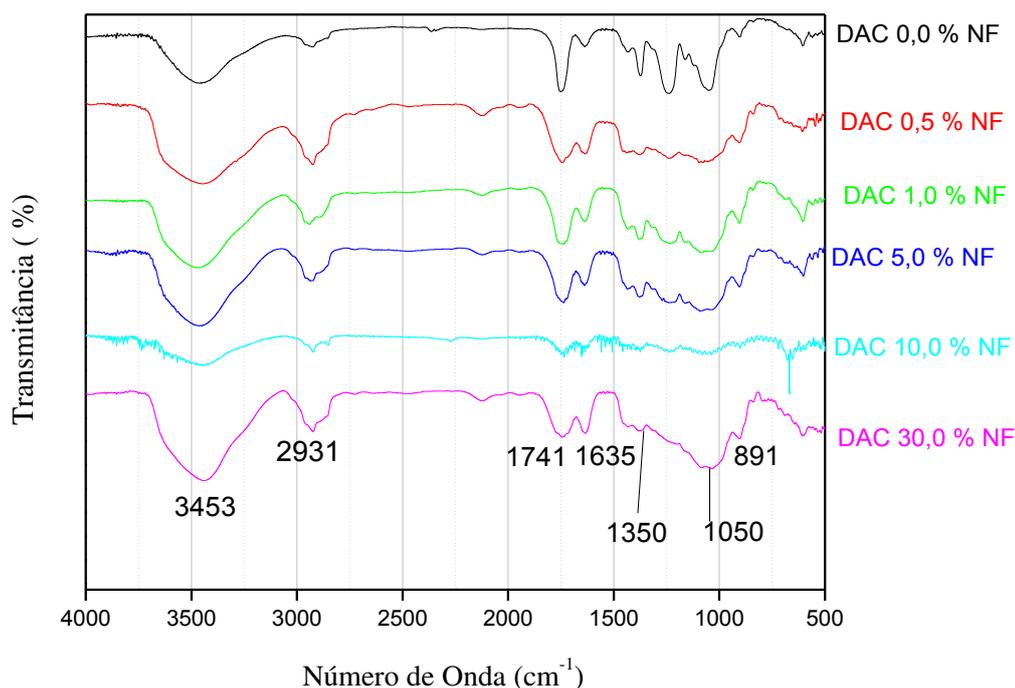


Figura 12: Espectros de FTIR para membranas DAC em diferentes concentrações de NF.

Na Figura 11 observa-se a presença de bandas e picos associados a estrutura do acetato de celulose predominantemente e umas poucas bandas associadas a celulose. As principais bandas observadas são bandas intensas em aproximadamente 3400 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação O-H das unidades de glicose acetiladas do diacetato de celulose, das unidade de glicose da MCC e por água adsorvida na estrutura; em aproximadamente 2900 cm^{-1} banda característica de estiramentos da ligação C-H; as bandas de média intensidade em 1245 cm^{-1} , associadas ao estiramento da ligação C-O de éster; têm-se ainda as bandas em 1430 e 1365 cm^{-1} de deformação de ligação CH_3 simétrico e assimétrico e de CH_2 ; banda intensa em 1750 cm^{-1} atribuída a carbonila de éster. Observa-se nitidamente a predominância do DAC nos espectros avaliados independentemente da quantidade de celulose microcristalina inserida. Este aspecto indica que a MCC está bem dispersa na matriz uma vez que mesmo com 10% em massa de MCC, o espectro do DAC não é modificado significativamente.

A tabela 1 apresenta de forma resumida as principais absorções na região do infravermelho observada em ambos compósitos.

Tabela 1: Principais atribuições das bandas de absorção dos espectros na região do infravermelho para celulósicos e derivados celulósicos acetilados (FERREIRA,2013; FERREIRA,2016)

Frequência de pico (cm⁻¹)	Atribuições de pico
3400	Estiramento da ligação O-H
2930	Estiramento da ligação C-H de grupos CH ₂ e CH ₃
2898	Estiramento da ligação C-H de grupos CH ₂ e CH ₃
1750	Estiramento atribuído a (C=O) do acetato de celulose
1642	Deformação angular da água
1428	Deformação angular CH ₂ / deformação O-H
1370	Deformação CH ₃
1340	Deformação da ligação O-H
1250	Deformação da ligação O-H/ estiramento simétrico C-O-C
1165	Estiramento assimétrico (C ₁ -O-C ₅)
1072	Estiramento O-H/C-O
898	Estiramento (C ₁ -O-C ₄) da ligação glicosídica

Na Figura 12, podemos observar também algumas bandas referentes do DAC, as bandas intensas em aproximadamente 3400 cm⁻¹ característica para estiramentos de ligação O-H das unidades de glicose do diacetato de celulose, da NF e por água adsorvida na estrutura. Em aproximadamente 2900 cm⁻¹ banda característica de estiramentos da ligação C-H e uma banda em 1750 cm⁻¹ atribuída a carbonila de éster. Por outro lado, observa-se que o perfil do espectro é modificado, na região de 1500-1000 cm⁻¹, quando as NFC são adicionadas, mesmo na menor proporção 0,5%. Ou seja, as bandas referentes a celulose da NFC se sobrepõem as bandas do DAC nesta região, ressaltando a presença da NFC no nanocompósito. Este aspecto pode indicar que a incorporação das NFC na matriz polimérica é dificultada pelo elevado comprimento das NFC (diâmetro manométrico) que devido as numerosas ligações de hidrogênio tendem a se agregar principalmente em elevadas concentrações preferindo a associação entre as fibras do que com a matriz mais hidrofóbica.

4.2 Ensaio do Fluxo de Vapor de água (J).

As análises de fluxo de água foram realizadas através da pesagem do copo de Payne, conforme descrito na seção experimental, com o filme original e os com os compósitos preparados e com as espessuras previamente medidas, dados mostrados na figura 13 e na tabela 2.

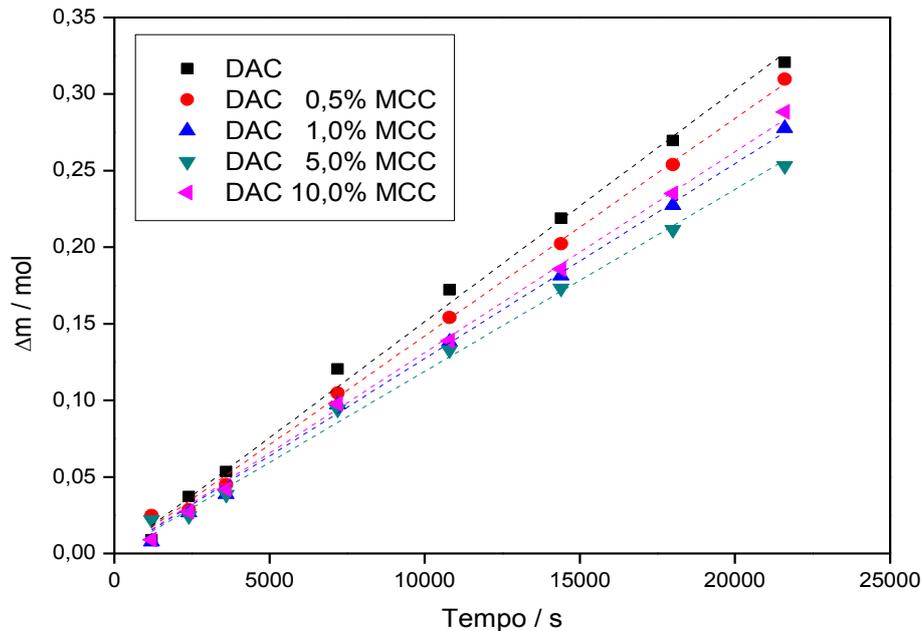


Figura 13: Representação gráfica de Δm em função do tempo para todas as membranas de DAC com MCC

A figura 13 apresenta a mudança da massa em função do tempo para cálculo do fluxo, J. Observa-se que todos os filmes produzidos com MCC para uma faixa de concentrações entre 0,5 a 5% apresentaram menor valor da inclinação $\Delta m/\Delta t$ em comparação ao filmes original DAC, este aspecto indica que a presença das micropartículas de celulose (MCC) reduzem o fluxo de água. A mudança da inclinação segue a mesma lógica do aumento da porcentagem de MCC. Para o filme produzido com 10% de MCC o comportamento observado foi diferente dos demais onde a inclinação $\Delta m/\Delta t$, que é diretamente proporcional ao fluxo apresentou um aumento se aproximando ao valor para o DAC original. Este comportamento pode ser explicado

pela possível agregação de MCC em maiores porcentagens. Esta agregação pode gerar caminhos pelos quais a água terá passagem e desta forma reduzir o potencial de barreira oferecido pela presença de MCC nos filmes de DAC. Por outro lado, nas curvas de variação da massa de água através das membranas com o aumento da a adição de MCC de 0,5 até 5,0 %, observou-se que estas apresentaram diferentes inclinações com a inserção de MCC, indicando uma tendência de diminuição do fluxo de água, ou seja, o aumento de carga na matriz polimérica dificulta a capacidade do fluxo de água nos compósitos citados.

O mesmo estudo foi realizado para os compósitos DAC/NFC e estão apresentados na figura 14.

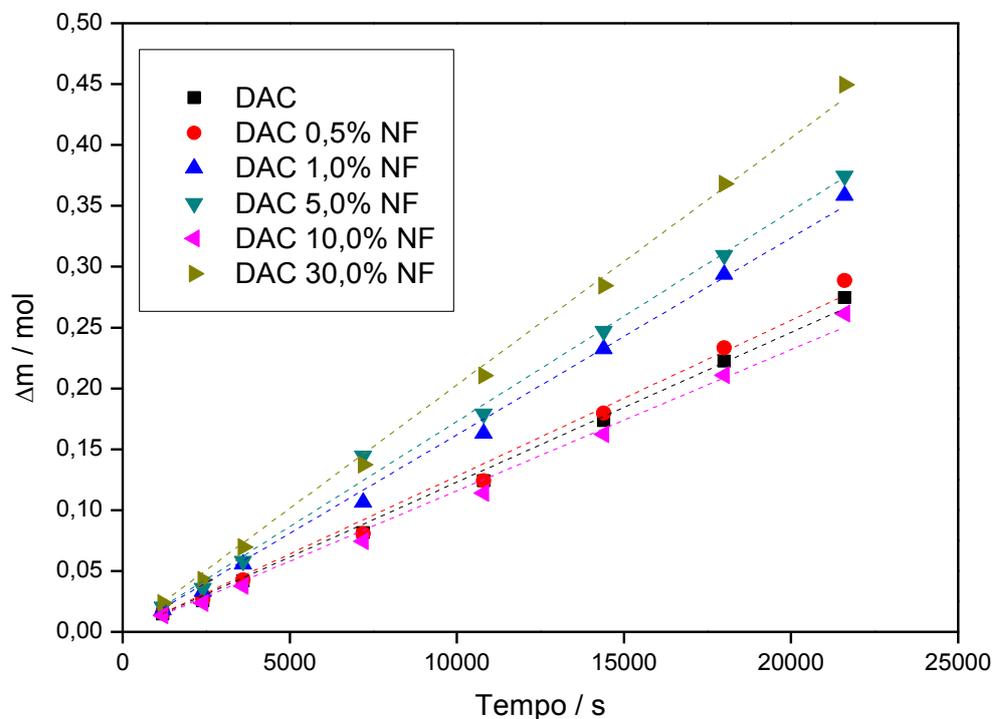


Figura 14: Representação gráfica de Δm em função do tempo para todas as membranas de DAC com NF.

O comportamento observado na figura 14 é bem distinto do comportamento observado para o compósito DAC/NFC. A variação da massa com a mudança de tempo (inclinação $\Delta m/\Delta t$)

é maior para as amostras com a inserção de NFC. Apenas amostra 10% de NFC apresenta uma inclinação menor que a dos demais filmes e ligeiramente menor que a do DAC sem NFC. O resultado observado indica que as NFC, nesta condição, não ofereceram propriedade de barreira de forma eficiente. Este fato pode estar relacionado a baixa uniformidade dos filmes produzidos em processo com pouca eficiência na dispersão das NFC. Este aspecto pode ser inferido a partir da análise dos dados de infravermelho que mostram nitidamente para todas as proporções analisadas a presença de NFC nos filmes, aspecto que pode indicar elevada quantidade adicionada para massa de DAC que compõe a matriz ou baixa capacidade de dispersão do material inserido no DAC. A limitação da dispersão da NF na matriz polimérica pode ocorrer devido a elevada associação das fibras por ligação de hidrogênio e sua pequena interação com a matriz mais hidrofóbica.

Os dados de fluxo de água através dos filmes estão resumidos na Tabela 2. Estes dados foram obtidos no experimento de transporte de vapor de água em copo de Payne à temperatura constante de $25,0 \pm 1,0$ °C.

Tabela 2. Transporte de vapor de água em copo de Payne à temperatura constante de $25,0 \pm 1,0$ °C e Área do copo igual a $7,65$ cm².

Amostras	Fluxo/ 10 ⁻⁶ g cm ⁻² s ⁻¹
Testes MCC	
DAC	1,9778
DAC/MCC 0,5%	1,8566
DAC/MCC 1,0%	1,6639
DAC/MCC 5,0%	1,5539
DAC/MCC 10,0%	1,7145
Testes NFC	
DAC	1,6071
DAC/NFC 0,5%	1,6726
DAC/NFC 1,0%	2,1155
DAC/NFC 5,0%	2,2480
DAC/NFC 10%	1,5074
DAC/NFC 30%	2,6330

Diminuição do fluxo de água



As mudanças morfológicas nos filmes influenciam diretamente na capacidade de transmissão do vapor de água através dos mesmos. Os dados apresentados na tabela 2 confirmam as observações discutidas nas figuras 13 e 14. O compósito DAC/MCC apresenta melhora quanto a redução do fluxo de água como pode ser visto na tabela 2, aumentando um

apenas para a amostra com maior teor de MCC (10% m/m). Para o compósito DAC/NFC diminuição do fluxo de água foi observado apenas na com 10% de NFC. Entretanto, este dado confirma que este compósito apresenta possível segregação de fase que leva ao aumento de tortuosidades que geram caminho para o transporte de água.

Um caminho alternativo para melhorar a dispersão das NFC e torna-las superficialmente hidrofóbicas para melhorar a adesão com a matriz aspecto que poderá ser desenvolvido no futuro.

Os resultados mostram que a inserção de MCC e NFC é um caminho alternativo para alterar as características da matriz. Embora os ensaios mostrem que o sistema apresenta alguma heterogeneidade que pode levar ao aumento da transmissão do vapor de água para as amostras com MCC é possível observar uma diminuição do fluxo para porcentagens de 1 a 5% de MCC. A inserção das NFC resultou em um aumento significativo do fluxo, exceção a membrana com 10% NFC. O comportamento observado pode ser devido a efeito de morfologia das fibras imersas em uma matriz mais hidrofóbica devido a presença dos grupos acetilas.

5 CONCLUSÃO

Os compósitos celulósicos foram produzidos e pela análise dos espectros de FTIR conclui-se que tanto a MCC como a NFC foram incorporadas durante a produção dos compósitos. Entretanto, esta incorporação aconteceu com boa dispersão nos compósitos com MCC para concentrações inferiores a 5% e de forma não uniforme para os compósitos com NFC.

Compósitos preparados com celulose microcristalina apresentaram uma tendência de diminuição do fluxo de água com o aumento do teor celulose microcristalina na matriz polimérica dificultando a passagem das moléculas de água na fase vapor.

Compósitos preparados com nanofibra de celulose apresentaram o aumento do fluxo de água com a adição da NF de 0,5 a 30%, indicando a limitação da dispersão da NFC na matriz polimérica, devido as numerosas ligações de hidrogênio entre as cadeias celulósicas as fibras tendem a se agregar principalmente em elevadas concentrações preferindo a associação entre as fibras do que com a matriz polimérica (DAC) mais hidrofóbica.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAÚJO, J. A. et al. **Membranas poliméricas de PE-g-MA-AI/AIPO₄ impregnado com Fe, Al – Utilização na recuperação de efluentes de galvanoplastia.** *Polímeros*: v. 24, n. 1, p. 101-109, 2014.

CASTRO, A. M.; JÚNIOR, N. P. **Produção, propriedades e aplicação de celulases na hidrólise de resíduos agroindustriais.** *Química Nova*, v. 33, n. 1, p. 181-188, 2010.

CÉSAR, N. R. **Nanocompósito de acetato de celulose reforçado com whiskers extraídos da macrófita THYPHA DOMINGENSIS.** 2013, 174 f. Mestrado - Universidade Federal de São Carlos, 2013.

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

FERREIRA, M. T. C. **Obtenção e caracterização de celulose microcristalina a partir de papel A4 impresso descartado.** 2013. 62 f. Monografia - Universidade Federal de Uberlândia, 2013.

FERREIRA, M. V. **Estudo de viabilidade das nanofibras de celulose com e sem modificação química como matriz para formação de filmes e nanocompósitos para liberação de fármacos.** 2016. 54 f. Monografia - Universidade Federal de Uberlândia, 2016.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. **Polímeros biodegradáveis-Uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos.** *Química Nova*, v. 29, n. 4, p. 811–816, 2006.

GOMES, J. N. P. L. **Misturas de acetato de celulose-brometo de poli{[9,9-bis(6'-N,N,N-trimetilamônio)hexil]fluoreno-fenileno}: preparação, caracterização e cinética de libertação.** 2010. 73 f. Mestrado – Universidade de Coimbra, 2010.

LUNZ, J. N.; COUTINHO, P. R.; SIMAO, R. A. **Revisão dos métodos de obtenção de nanofibra de celulose e compatibilização por plasma.** Painel PEMM, Rio de Janeiro, 2012.

MEIRELES, C. S. **Síntese e caracterização de membranas de acetato de celulose, obtido do bagaço de cana-de-açúcar, e blenas de acetato de celulose com poliestireno de copos plásticos descartados.** 2007. 80 f. Mestrado – Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, 2007.

MORELLI, F. C.; RUVOLLO FILHO, A. R. **Nanocompósitos de polipropileno e argila organofílica: Difração de Raio X, Espectroscopia de absorção na região do infravermelho e Permeação ao vapor d'água.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 20, n. 2, p. 121-125, 2010.

NUNES, T. F. G. **Produção, caracterização e aplicação de nanofibras de celulose.** 2014. 105 f. Monografia - Universidade de Coimbra, 2014.

PAC, 1994, 66, 1667 **Thin films including layers: terminology in relation to their preparation and characterization (IUPAC Recommendations 1994)** p. 1671

PAC, 1996, 68, 1479 **Terminology for membranes and membrane processes (IUPAC Recommendations 1996)** p. 1482

PEREIRA, F. V. et al. **Bionanocompósitos preparados por incorporação de nanocristais de celulose em polímeros biodegradáveis por meio de evaporação de solvente, automontagem ou eletrofição.** *Química Nova*, v. 37, n. 7, São Paulo, 2014.

POTULSKI, D. C.; MUNIZ, G. I. B.; KLOCK, U.; ANDRADE, A. S. **Influência da incorporação de celulose microfibrilada nas propriedades de resistência mecânica do papel.** *Scientia Forestalis*. Piracicaba, v. 42, n.103 , p.345-352, set. 2014.

RIBEIRO, E. A. M.; FILHO, G. R.; MEIRELE, C. S.; CERQUEIRA, D. A.; JUNIOR, F. F.; ASSUNÇÃO, R. M. N. **Síntese e caracterização de membranas assimétricas de acetato de celulose a partir da reciclagem química do caroço de manga.** In: IX Encontro interno & XIII seminário de iniciação científica, Uberlândia, 2009.

RIBEIRO, E. A. M. **Síntese, caracterização e aplicação de membranas de acetato de celulose a partir da reciclagem da palha de milho em processo de ultrafiltração.** 2013. 79 f. Monografia - Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, 2013.

RUBIRA, A. F.; SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C. **Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos.** *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T. **Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol.** *Química Nova*, v. 35, n. 5, p.1004-1010, 2012.

SANTOS, S. F.; **Análise de filmes poliméricos densos de AcC/PHAmcl por técnicas de DSC, DMA, XPS, Ângulo de contato e AFM.** 2005. 67 f. Mestrado – Departamento de Física do Centro Técnico Científico da PUC-Rio, 2005.

SILVA, A. L. B. B.; SILVA, E. O. **Conhecendo materiais poliméricos.** 2003. 86 f. Dissertação – Instituto de Ciências Exatas e da Terra da Universidade Federal de Mato Grosso, 2003.

D'ALMEIDA, M. L. O.; SILVA, D. J. **Nanocristais de celulose.** *O papel*, v. 70, n. 07, p.34-52, 2009.

SILVÉRIO, H. A. **Extração e caracterização de nanocristais de celulose a partir de sabugo de milho, e sua aplicação como agente de reforço em nanocompósitos poliméricos**

utilizando poli (Álcool vinílico) como matriz. 2009. 52 f. Mestrado – Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, 2013.

SPINACÉ, M. A, S.; DE PAOLI, M. A. **A tecnologia da reciclagem de polímeros.** Química Nova, v. 28, n. 1, p. 65-72, 2005.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. **Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications.** Polymers , v. 2, n. 04, p. 728-765, 2010.

TRINDADE, R. S.; **Caracterização de membranas poliméricas aplicadas ao processo de microfiltração.** 2010. 74f. Monografia – Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

VIANA, L. C. **Desenvolvimento de filmes celulósicos nanoestruturados a partir da polpa Kraft de *Pinus* sp.** 2013. 129 f. Mestrado -Universidade Federal do Paraná, 2013.