



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE FLORESTAS
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FLORESTAL

LUIZMAR DE ASSIS BARROS

**CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS RESINA EPÓXI E FILMES DE CELULOSE
NANOFIBRILADA (NANOPAPER)**

Prof. Dr. ROBERTO CARLOS COSTA LELIS
Orientador

SEROPÉDICA, RJ
JUNHO – 2016



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE FLORESTAS
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FLORESTAL

LUIZMAR DE ASSIS BARROS

**CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS RESINA EPÓXI E FILMES DE CELULOSE
NANOFIBRILADA (NANOPAPER)**

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Florestal, como requisito parcial para a obtenção do Título de Engenheiro Florestal, Instituto de Florestas da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

Prof. Dr. ROBERTO CARLOS COSTA LELIS
Orientador

SEROPÉDICA, RJ
JUNHO – 2016

**CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS RESINA EPÓXI E FILMES DE CELULOSE
NANOFIBRILADA (NANOPAPER)**

LUIZMAR DE ASSIS BARROS

Monografia aprovada em 7 de Junho de 2016.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Roberto Carlos Costa Lelis – UFRRJ
Orientador

Prof^ª. Dr^ª. Natália Dias de Souza – UFRRJ
Membro

Prof^ª. Dr^ª. Rosilei Aparecida Garcia – UFRRJ
Membro

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus
e a toda minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por te me dado força e sabedoria quando precisei, além de proteção e saúde e a minha família pela compreensão e encorajamento.

Ao Programa Ciências Sem Fronteiras pela oportunidade ímpar de uma experiência internacional, contato com outras culturas, novas tecnologias e pessoas incríveis.

À Universidade de Toronto, em especial, ao grupo de pesquisa de preparo e caracterização de biocompósitos de madeira.

À pós doutoranda Pei-Yu Kuo pela orientação durante o desenvolvimento do projeto até a execução de todos os experimentos, pela atenção e disponibilidade e principalmente por me tratar como igual, mesmo ainda não tendo um gota de seu oceano de conhecimento.

À Professora Ning Yan pela oportunidade de trabalhar em seu laboratório e por sugestões que nos guiaram ao sucesso do experimento.

Ao Professor Roberto Carlos Costa Lelis por aceitar ser orientador dessa monografia e por suas contribuições para com a mesma.

Aos membros da banca, Natália Dias de Souza e Rosilei Aparecida Garcia pela contribuição valiosa nesse trabalho.

À Dr^a. Alessandra Fonseca pela amizade e contribuições tanto nos experimentos quanto na revisão do texto que foram de imensa ajuda.

Às grandes amigas que construí na UFRRJ e UofT, sem eles meu caminho seria muito mais difícil.

RESUMO

Com a crescente consciência ambiental, a sociedade tem demandado por produtos sustentáveis e direcionado o meio acadêmico e a indústria para o desenvolvimento e fornecimento de produtos sustentáveis de alta performance. Compósitos de nanocelulose atendem bem essa demanda. O presente trabalho visa o desenvolvimento de compósitos de alta performance mecânica, flexibilidade e transparência a partir de celulose nanofibrilada (CNF) e resina epóxi (EP). Foram preparados três tipos de filmes de CNF (nanopaper) cujos tratamentos os deferiram em termos de propriedade mecânica, densidade e porosidade. Os três tipos de nanopaper foram imersos em EP e curados com agentes de cura alifáticos e aromáticos, produzindo seis tipos de compósitos. Os três tipos de nanopaper e seis compósitos desenvolvidos foram submetidos a caracterização mecânica, física e morfológica. Foi avaliado também a efetividade de dois modelos matemáticos na previsão de propriedades mecânicas para estes compósitos, comparando-os aos resultados experimentais. Nanopaper com porosidade variando de 11 a 69% foram produzidas e incorporadas com sucesso em matrizes epóxi. Em termos de dados não normalizados, o incremento na resistência à tração foi até ~ 53% em comparação com a EP pura curada com amina alifática (44,2 para 67,6MPa) para compósito produzido a partir do nanopaper mais poroso (e de menores propriedades mecânicas). Não houve diferença significativa para resistência a tração entre os compósitos produzidos a partir dos nanopapers de menor porosidade (e de maior resistência a tração) e seus respectivos controles (EP 0% CNF). Os compósitos curados com aminas aromática tiveram reforço de até 91% sobre o módulo de elasticidade da EP (4,1 GPa para 7,9GPa). Para dados normalizados (25% de CNF), o incremento em resistência a tração e módulo de elasticidade foram de até 170% e 240%, respectivamente. Os modelos matemáticos mostraram-se mais eficientes na previsão de propriedade mecânicas para compósitos produzidos a partir dos nanopaper mais porosos, sendo a regra da mistura o modelo mais indicado. Verificou-se que a porosidade no nanopaper é mais importante que suas propriedades mecânicas no efeito de reforço no compósito. Os compósitos produzidos apresentaram boas propriedades mecânicas, flexibilidade e transparência, possuindo fração de até 52% de origem renovável.

Palavras-chave: nanocelulose, biocompósitos, resina epóxi.

ABSTRACT

Due to the increasing environmental awareness, society has demanded for sustainable products and directed academia and industry for the development and supply of high performance sustainable products. Nanocellulose composites have potential to fulfill this demand. This study aims the development of composites from nanofibrillate cellulose (CNF) and epoxy resin (EP) with high mechanical performance, flexibility and transparency. Three types of films were prepared from CNF (nanopaper) with different levels of mechanical properties, density and porosity. The three types of nanopapers were immersed in EP and cured with aromatic and aliphatic curing agents, producing six types of composites. The three types of nanopaper and six types of composites developed were subjected to mechanical, physical and morphological characterization. Two mathematical models was also evaluated based on the effectiveness of their mechanical properties prediction for the composites studied in this work. Nanopaper with porosity ranging from 11 to 69% were produced and successfully incorporated in epoxy matrix. In terms of non-normalized data, the increment in tensile strength was up to ~ 53% compared with the pure EP cured with aliphatic amine (44.2MPa to 67,6MPa). There was no significant difference between the tensile strength of the composites produced from the nanopapers with the lowest porosity (and greater tensile strength) and their respective controls (EP 0% CNF). The composites cured with aromatic amines have reinforcement on the modulus of elasticity of up to 91% on top of the EP (7,9GPa to 4.1 GPa). According to the normalized (25% CNF), the increase in tensile strength and modulus of elasticity were 170% and 240%, respectively. The mathematical models are more efficient in predicting mechanical property for composites prepared with the most porous nanopaper, and the rule of mixture is more indicated. It was found that the porosity in the nanopaper plays a more important role in the reinforcing effectiveness on the composite than its mechanical properties. The produced composites have good mechanical properties, flexibility, transparency and up to ~52% of it's volume is biobased.

Keywords: Nanocellulose, biocomposites, epoxy resins.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE ABREVIATURAS	xi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1 Celulose.....	3
2.2 Nanocelulose.....	5
2.2.1 Nanocristais de Celulose (NCC).....	6
2.2.2 Celulose Microfibrilada (CMF) e Nanofibrilada (CNF).....	7
2.3 Extração de Nanocelulose.....	8
2.3.1 Hidrólise ácida.....	8
2.3.2 Mecânico.....	9
2.4 Resinas Epóxi.....	9
2.5 Agentes de Cura.....	11
2.5.1 Aminas Alifáticas.....	12
2.5.2 Aminas Aromáticas.....	13
2.6 Compósitos de Epóxi/Nanocelulose.....	13
2.6.1 Incorporação direta de CNF em matriz epóxi.....	14
2.6.2 Compósito de Filmes de Celulose Nanofibrilada (Nanopaper) e Resina Epóxi.....	15
3. MATERIAL E MÉTODOS	16
3.1 Material.....	16
3.2 Métodos.....	16
3.2.1 Preparação do Nanopaper.....	16

3.2.2 Preparo de Compósitos.....	18
3.3 Caracterização.....	19
3.3.1 Densidade e porosidade.....	19
3.3.2 Ensaio Mecânico.....	20
3.3.3 Morfologia.....	20
3.3.4 Estatística.....	21
3.4 Modelagem para a previsão de propriedades mecânicas.....	21
3.4.1 Regra da mistura.....	21
3.4.2 Modelo de percolação.....	21
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	22
4.1 Nanopaper.....	22
4.2 Compósitos Nanopaper/EP.....	24
4.3 Modelos Matemáticos.....	28
5. CONCLUSÃO.....	29
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Formulação de solução de imersão de nanopaper para o preparo de compósitos	18
Tabela 2.	Média das propriedades físicas e mecânicas dos três tipos de nanopaper desenvolvidos para esse trabalho	23
Tabela 3.	Resumo das propriedades físicas e mecânicas dos compósitos de EP/Nanopaper desenvolvidos.....	25

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Esquema da a) estrutura hierárquica de fibras de madeira (POSTEC et al., 2011) e b) Unidade básica de celulose que se repete para formar cadeias de celulose, e posteriormente a fibra elementar (MOON et al., 2011).....	4
Figura 2.	(a) Nanocristais de celulose (NCC) com estrutura retilínea e comprimento na ordem de nm (MOON et al, 2011) e (b) celulose nanofibrilada (CNF) com estrutura ramificada e emaranhada, contendo fibrils na ordem de μm (DUFRESNE et al, 1997).....	6
Figura 3.	Estrutura química básica de um grupo epóxi.....	10
Figura 4.	Reação da (a) epicloridrina e (b) bisfenol A para formar (c) a resina epóxi do tipo glicidil-éter de bisfenol A (TATOR et al., 2003).....	11
Figura 5.	Reações Epóxi/Amina. (1) Reação entre uma amina primária com grupo epóxi formando grupo amina secundária. (2) Reação de amina secundária com grupo epóxi formando uma amina terciária. Em ambos casos há formação de grupos hidroxila que acredita-se que catalisem a reação Epóxi/Amina. (3).....	12
Figura 6.	Amina aromática do tipo DDM.....	13
Figura 7.	Representação esquemática de compósitos com fibras orientadas e de distribuição aleatória.....	14
Figura 8.	Fluxograma do preparo de três tipos de nanopaper que se diferem pelos métodos de remoção de água utilizados.....	17
Figura 9.	Fluxograma do preparo dos seis tipos de compósitos a partir dos três tipos de nanopaper (Item 3.2.1) e dois agentes de cura (Item 2.5).....	19
Figura 10.	Filme e seus respectivos compósitos no formato requerido para o teste de tração. A) é o filme do tipo FUTS, B) compósito CTUS W e C) CUTS 3274.....	20
Figura 11.	Imagem MEV da superfície de um filme submetido a compressão a) e não compresso b) e visão lateral de filme comprimido c) e não comprimido.....	24
Figura 12.	Incremento em a) resistência a tração (σ_T) e b) módulo de elasticidade expresso em (%) sobre as propriedades da resina pura (0% CNF).....	27
Figura 13.	Visão da fratura de compósito CCSE W com (a) x1000 e (b) x5000 de magnitude, e compósito CUTS W em magnitude (c) x1000 e (d) x5000....	28
Figura 14.	Comparação entre dados experimentais e valores obtidos por modelos matemáticos para resistência a tração (a) e (b) e Modulo de elasticidade (c) e (d).....	29

LISTA DE ABREVIATURAS

EP – Resina Epóxi

T_g - Temperatura de transição vítrea

NFC – Nanofibrilas de celulose

CMF - Celulose Microfibrilada

CNF - Celulose Nanofibrilada

XRD – Difração de raios X

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

FCSE – Filme Compresso e Seco em Estufa

FNSE – Filme Não compresso e Seco em Estufa

FUTS – Filme Úmido submetido a Troca de Solventes

CCSE 3274 – Compósito de Filme Compresso e Seco em Estufa com agente de cura Epikure 3274

CNSE 3274 – Compósito de Filme Não compresso e Seco em Estufa com agente de cura Epikure 3274

CUTS 3274 – Compósito de Filme Úmido submetido a Troca de Solventes com agente de cura Epikure 3274

CCSE W – Compósito de Filme Compresso e Seco em Estufa com agente de cura Epikure W

CNSE W – Compósito de Filme Não compresso e Seco em Estufa com agente de cura Epikure W

CUTS W – Compósito de Filme Úmido submetido a Troca de Solventes com agente de cura Epikure W

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

RDM – Regra Da Mistura

1 INTRODUÇÃO

Compósitos são a mistura de matrizes polimérica e reforços que variam em origem, forma, dimensões, utilizados, na maioria dos casos, para reduzir o volume do polímero utilizado e/ou contribuir para a melhoria de propriedades mecânicas do mesmo. As propriedades mecânicas dos compósitos são inalcançáveis para a matriz e reforço separadamente. Em 1896, aviões já contavam com fibras naturais como reforço em compósitos para assentos e até mesmo em reservatórios de combustível (BLEDZKI et al., 1995). Com o desenvolvimento da indústria de petróleo e polímeros sintéticos, o foco da indústria foi desviado das fibras naturais para fibras sintéticas consideradas mais homogêneas e versáteis. Mais recentemente, o campo de materiais, especificamente, compósitos, mudou drasticamente. A crescente consciência ambiental, o risco de esgotamento do petróleo, bem como novas políticas ambientais que regulam o uso de materiais não-renováveis têm impulsionado tanto o meio acadêmico como a indústria para o desenvolvimento e utilização de materiais mais sustentáveis e amigáveis ao ambiente (SAHEB E JOG, 1999; BERGLUND E PEIJS, 2010; SHIBATA, 2011).

Compósitos à base de celulose exibem características que atendem bem esta demanda. Com uma produção de cerca de $1,5 \times 10^{12}$ toneladas/ano (KLEM et al., 2005), celulose é o biopolímero mais abundante no planeta. Renovabilidade, baixo custo e alta resistência são apenas algumas das características que tornam este material adequado para substituir, total ou parcialmente, materiais não renováveis na formulação de compósitos (BERGLUND & PEIJS, 2010). Fibras naturais de bambu (KHALIL et al., 2012; SHIH, 2007), juta (DOAN et al., 2012), sisal (RONG et al., 2001) e, com menor frequência *Ipomoea carnea* (BASUMATARY et al., 2014) e luffa (JAYAMANI et al., 2014), têm sido estudadas como reforço para matrizes poliméricas. Entretanto, devido a sua alta hidrofiliabilidade e temperatura de degradação, que gira em torno de $\sim 300^\circ\text{C}$ (MOON et al., 2011), fibras de celulose podem ser incorporadas em um número reduzido de matrizes para a produção de compósitos.

As matrizes mais comuns são termoplásticos e termofixos (SAMIR et al., 2005), sendo os termofixos a classe mais adequada devido à sua baixa temperatura de trabalho que pode conduzir à uma menor degradação do reforço celulósico (SHIBATA, 2011; SIQUEIRA et al., 2010). A indústria automobilística já reconheceu o potencial das fibras naturais como substitutas de fibras de vidro na produção de uma série de compósitos como, por exemplo, componentes de automóveis. Isso se deu de tal forma que o Mercedes E-class lançado em 2010 já continha 50 partes, correspondendo a 32 kg, com base em compósitos de fibras naturais (BERGLUND et al., 2010). Não só a indústria automobilística, mas as indústrias de móveis, lazer, e de construção estão investindo no uso de compósitos com reforço de fibras celulósicas. Embora compósitos celulósicos tradicionais tenham um mercado bem estabelecido, os mesmos não possuem a alta performance em propriedades mecânica e térmicas requeridas para a próxima geração de compósitos (MOON et al., 2011). Por outro lado, celulose em nanoescala tem potencial para suprir essa nova demanda.

A própria fibra natural é um compósito em que microfibrilas de celulose desempenham o papel de reforço e lignina e hemiceluloses o da matriz (SAMIR et al, 2005;

MOON et al., 2011). Extraindo e isolando as microfibrilas ou nanocelulose, um novo material livre dos defeitos intrínsecos da estrutura da fibra vegetal pode ser produzido. Além disso, a transição da fibra de celulose a partir de micro para nanoescala fornece um grande aumento na sua área superficial (SAMIR et al., 2005). Visto que muitas das interações químicas e físicas ocorrem na superfície (MOON et al., 2011), um aumento na área superficial tem o potencial de desbloquear propriedades ainda não vistas em fibras naturais em microescala. Por exemplo, Nakagaito & Yano (2004) observaram que a transição de micro para nanoescala aumenta exponencialmente as propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos celulósicos. Tendo em vista esse grande potencial, nos últimos 30 anos, compósitos de nanocelulose e polímeros vêm conquistando cada vez mais atenção (MOON et al., 2011). Muitos trabalhos em compósitos de nanofibras de celulose (NFC) obtidas a partir de diversas fontes tais como algas (HANLEY et al., 1992), tunicados (TERECH et al., 1999), bactérias (GRUNERT et al., 2002), resíduos agrícolas (ALEMDAR E SAIN, 2008), e madeira (JANARDHAN E SAIN, 2011) têm sido publicados. Esse material tem provado ser um excelente reforço. Além disso, a sua combinação com uma variedade de matrizes termoplásticas e termofixos foi estudada e caracterizada por diversos autores (NAKAGAITO & YANO, 2004; BRUCE et al., 2005; MOON et al., 2011; JAYAMANI et al., 2014; BASUMATARY et al., 2014; ANSARI et al., 2014). Termofixos foram observados como um classe importante de matrizes para compósitos de nanocelulose.

Resinas epóxi (EP), os termofixos mais utilizados, são amplamente empregados em uma gama de aplicações como odontologia, equipamentos esportivos e até mesmo naves espaciais (OMRANI et al., 2008). Embora seja um material extremamente versátil, resinas epóxi são frágeis e possuem pouca resistência à esforços de tração e compressão (MAY, 1988; MCGARRY, 1996). Inúmeros tipos de reforços podem ser incorporados ao sistema epóxi para compensar essa desvantagem. Hussain et al. (2006) observaram que resinas epóxi reforçadas com nanocelulose apresentaram uma maior eficiência numa faixa de temperatura próxima ao T_g (Temperatura de Transição Vítrea). Tal incremento foi devido à formação de uma rede de NFC criada por pontes de hidrogênio entre as microfibrilas de celulose (TAN & CHOW, 2010; OMRANI et al., 2008). No entanto, o potencial total dos compósitos de epóxi e celulose ainda não foram alcançados basicamente devido a incompatibilidade do reforço com a matriz (BLEDZKI & GASSAN, 1999; SIQUEIRA et al., 2010; MOON et al., 2011).

A incompatibilidade gerada pela natureza hidrofílica das NFCs e hidrofóbica da maioria das resinas epóxi impede os compósitos de obterem a aderência e dispersão ótima do reforço na matriz (GARDNER et al., 2008). Por conseguinte, o compósito tem uma má transferência de tensão a partir da matriz para o reforço, o que gera microfissuras ao longo do compósito quando submetido à esforços mecânicos, levando ao seu colapso. Para superar essa incompatibilidade, modificação da superfície de NFC tem sido extensivamente estudada (LU et al., 2008; SPRENGER et al., 2013). Todavia, deve-se ter em mente que o processo de extração das nanofibras é relativamente caro e consome muita energia (SIQUEIRA et al., 2010) e a adição de mais um processo, como a modificação da superfície das nanofibras, pode tornar inviável comercialmente a produção desses compósitos nanocelulósicos. No entanto, NFCs possuem grande área superficial e grupos hidroxílicos em grande quantidade em sua

superfície (MOON et al., 2011). Esses grupos possuem reatividade com grupos epóxi, como indicado pelos resultados de diversas pesquisas (OMRANI et al. 2008; KUO et al., 2013; ANSARI et al., 2014), indicando a possibilidade de preparo de compósitos de EP e NFC sem o processo modificação de superfície. Sendo assim, maior atenção deve ser dada ao desenvolvimento de métodos de preparação de compósitos NFC/EP.

Este trabalho centra-se em desenvolver compósitos de resina epóxi reforçados com nanopaper e curados com agente de cura aromático e alifático, avaliar a efetividade do reforço através da caracterização de propriedades mecânicas e morfológicas e avaliar modelos matemáticos, indicando o que melhor descreve os resultados.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Celulose

Celulose é considerada o polímero renovável mais abundante no mundo (MOON et al., 2011). Esse polissacarídeo pode ser definido como uma macromolécula composta de uma cadeia linear de rígidas moléculas de glicose. Sua unidade básica que se repete é formada por dois anéis de anidro glicose (B-d-anidroglicopiranoose) que se ligam através de um oxigênio covalentemente ligado ao C1 de um anel glicosídico e C4 do próximo anel de glicose. Essa ligação, apresentada na Figura 1b, é conhecida como ligação glicosídica B 1-4 (SAMIR et al., 2005). O número de repetições da unidade básica (Grau de Polimerização) irá depender do material de origem da celulose que pode variar desde algas, fungos e bactérias a até plantas superiores como coníferas e folhosas (SAMIR et al., 2005; MOON et al., 2011). Por exemplo, celulose de madeira possui grau de polimerização (GP) de aproximadamente 10000 unidade de glicopiranoose, enquanto que a de algodão está por volta de 15000 (SJOSTRÖM, 1981). Pontes de hidrogênio formadas na cadeia de celulose entre grupos hidroxílicos (hidroxila secundária em C2 e C3 e hidroxila primária em C6) e oxigênio entre moléculas adjacentes, estabilizam a cadeia e resultam em uma configuração linear da cadeia de celulose (KHALIL et al., 2012; MOON et al., 2011).

Durante a biossíntese, fibrila elementares são formadas pelo posicionamento paralelo de múltiplas cadeias de celulose através de força de Van der Waals e pontes de hidrogênio intermoleculares entre grupos hidroxílicos e oxigênio de moléculas adjacentes (MOON et al., 2011). O número de cadeias de celulose que formam a fibra elementar depende do número e da configuração dos complexos enzimáticos envolvidos em sua síntese. Como evidenciado na Figura 1a, pela posterior agregação dessas fibras elementares são formadas microfibras de diâmetro entre 5-50nm e comprimento na escala de microns (MOON et al., 2011). Em vegetais, o complexo enzimático terminal localizado na parede celular é organizado em rosetas de seis membros com cada subunidade produzindo uma “camada” de 6 cadeias de celulose (BROWN, 1996). De um único complexo enzimático, a fibra celulósica elementar formada possui 36 cadeias de celulose, e uma seção transversal quadrada de 3-5nm, contendo

ambas regiões cristalinas (regiões altamente organizadas) e amorfas (região desordenada) (MOON et al., 2011).

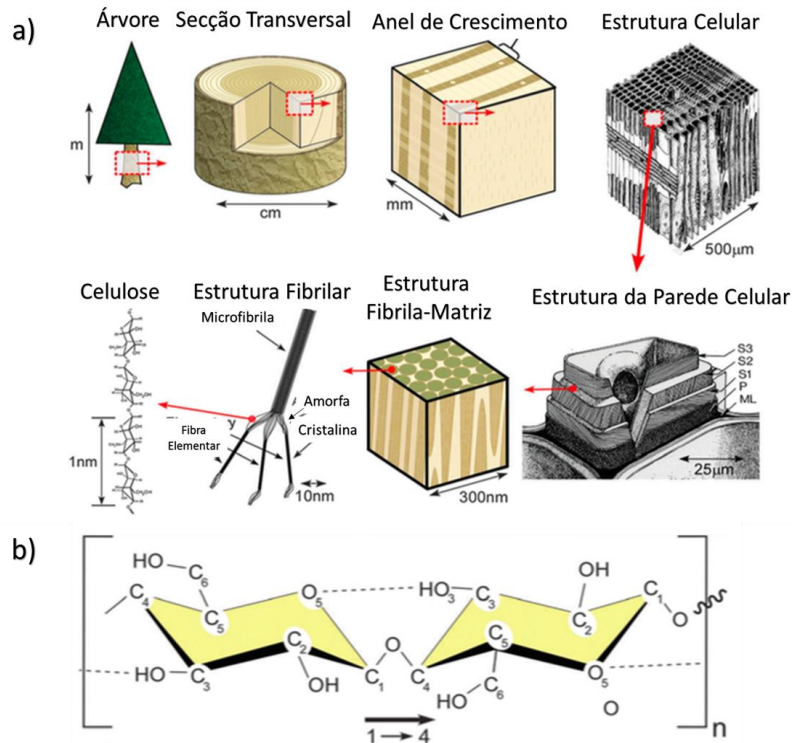


Figura 1. (a) Estrutura hierárquica da celulose em árvores (POSTEK et al., 2011) e (b) Unidade básica de celulose que se repete para formar cadeias celulósicas, e posteriormente a fibrila elementar (MOON et al., 2011)

A região amorfa é onde as microfibras são mais acessíveis a reações químicas. Essa região é a região de encontro entre fibrilas elementares. Nessa região as cadeias de celulose de uma fibrila elementar interagem com as presentes nas fibrilas elementares posteriores e/ou adjacentes para formar as microfibras. As regiões cristalinas são altamente resistentes ao ataque de produtos químicos e à expansão e contração devido a presença de moléculas de água, também possuem alta razão tamanho/diâmetro e módulo de elasticidade de ~250GPa (ZIMMERMANN et al., 2004; SIQUEIRA et al., 2010). Essa celulose cristalina, produzida naturalmente por inúmeros seres vivos, é denominada de celulose nativa ou celulose I.

Como revisado por Moon et al (2011), existem várias formas de celulose cristalina (I, II, III, IV). A celulose I é sintetizada naturalmente em algas, bactérias, plantas, entre outros seres. Sua estrutura é termodinamicamente metaestável e pode ser convertida em celulose II e III. Ocorre naturalmente em duas formas cristalinas diferentes designadas I α e I β , que coexistem em diferentes proporções dependendo da origem da celulose. A diferença entre essas duas formas naturais de Celulose I está basicamente em seu padrão de ligações com outras moléculas de celulose por pontes de hidrogênio que formam redes distintas de ligações. Acredita-se que o padrão de ligações que I β assume seja distribuído em uma região de melhor conexão geométrica entre moléculas e que I β possua maior estabilidade quando comparada com I α (NISHIYAMA et al., 2003). O polimorfo I β é predominante em plantas superiores. Algumas propriedades físicas das fibras de celulose dependem da razão entre esses dois

polimorfos de celulose cristalina (SAXENA & BROWN, 2005). Através de experimentos e modelos matemáticos, cientistas obtiveram valores para o módulo de elasticidade na direção axial de 110 – 270GPa e 128-155GPa (somente modelo matemático) para I β e I α celulose, respectivamente (MOON et al., 2011).

O material usado para a produção de nanocelulose é a celulose nativa (celulose I) extraída por métodos tradicionais como o tratamento Kraft devido ao seu alto módulo de elasticidade e cristalinidade (SIQUEIRA et al., 2010). Além disso, acredita-se que quando dimensionada em nanoescala, a celulose I se torna um potencial elemento de reforço.

2.2 Nanocelulose

A nanocelulose pode ser extraída de um grande número de plantas e animais, e ainda há um leque de tipos diferentes de partículas de celulose que estão sendo estudadas para uma infinidade de aplicações comerciais. A diversidade desses tipos de partículas de celulose resultam de dois principais fatores: (1) a biossíntese da fibrila elementar de celulose que possui regiões amorfas e cristalinas que variam de acordo com o material de origem da celulose, e (2) o processo de extração da partícula de celulose que incluem qualquer pré-tratamento, processos de desintegração ou de desconstrução das fibras celulósicas (MOON et al., 2011). A modificação da superfície dessas partículas para reduzir sua hidrofobicidade e/ou potencializar sua adesão a matrizes poliméricas é um passo subsequente a extração e não será abordado neste trabalho. Devido as variáveis (1) e (2) abordadas acima, há um grande número de tipos diferentes de partículas de celulose que são genericamente nomeadas nanopartículas de celulose, e, para este trabalho, essa distinção se faz necessária visto que cada tipo específico irá possuir propriedades mecânicas, morfológicas, e, muitas vezes, químicas, muito distintas.

Como abordado por Moon et al. (2011), cada tipo de partícula possui tamanhos distintos, razão comprimento/diâmetro, morfologia, cristalinidade, estrutura do cristal, e propriedades. O termo nanopartículas de celulose é utilizado genericamente no meio científico para se referir a vários tipos diferentes partículas de celulose que possuem pelo menos uma dimensão em nano escala. Mesmo não existindo até o momento nenhum tipo de regulamentação em termos de nomenclatura, Moon et al. (2011) as dividiu nos seguintes tipos: Celulose Microfibrilada (CMF); Nanocristais de Celulose (NCC); Celulose Nanofibrilada (CNF); Nanocristais de Celulose de Tunicados (NCC-t); Partículas de Celulose de Algas (CA); e Celulose de Bactérias (CB). Desses tipos, os mais empregados atualmente no campo de compósitos são as NCCs (figura 2. a) e CNFs (Figura 2. b) por inúmeros motivos, porém, o principal é o material de origem, fibras de madeira, que possuem produção em larga escala durante todo o ano em grande parte do mundo.

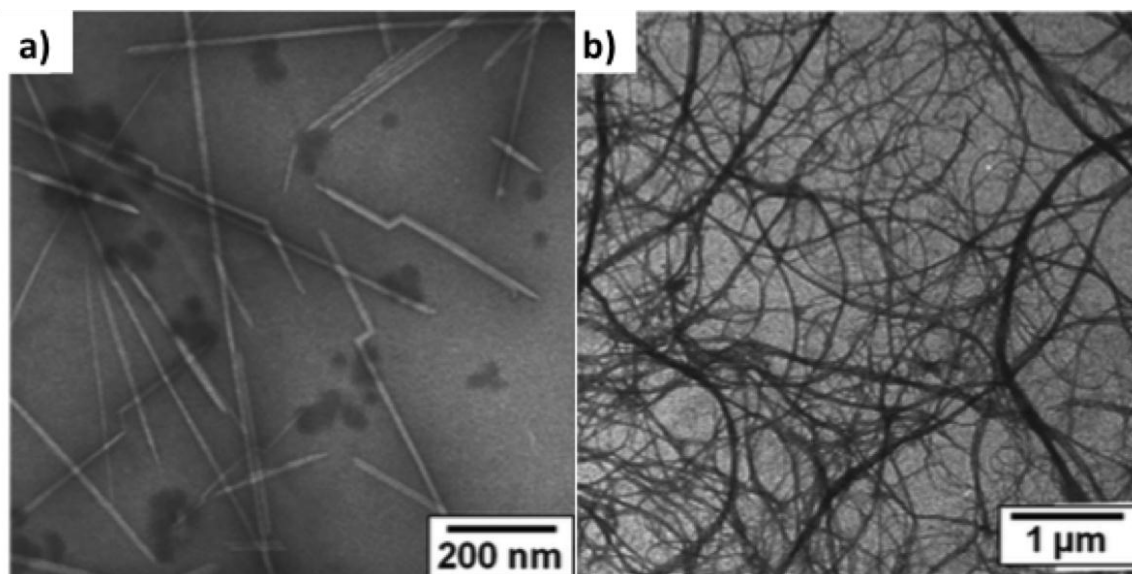


Figura 1. (a) Nanocristais de celulose (NCC) com estrutura retilínea e comprimento na ordem de nm (MOON et al, 2011) e (b) celulose nanofibrilada (CNF) com estrutura ramificada e emaranhada, contendo fibrils na ordem de μm (DUFRESNE et al, 1997)

2.2.1 Nanocristais de Celulose (NCC)

As NCCs são partículas de formato filiforme ou “whisker”, resultantes do processo de hidrólise ácida de uma gama de tipos de biomassa celulósica desde bactérias até madeira (SIQUEIRA et al., 2010; MOON et al., 2011). NCCs possuem alta razão comprimento/diâmetro (3–5nm diâmetro, 50–500nm em comprimento), são aproximadamente 100% celulose, são altamente cristalinas (54–88%), e são constituídas de uma fração de 68–94% de cristais de estrutura I β (MOON et al., 2011) as quais possuem maior estabilidade e possivelmente um maior módulo de elasticidade.

Teoricamente, as NCCs são constituídas apenas da região cristalina da celulose, porém na prática ainda existem controvérsias. Isso porque em estudos de difração de raios X (XRD) da superfície de CMF, Ishikawa et al. (1997) observaram que o comprimento da região cristalina era de aproximadamente 20nm. Sendo assim, restam duas explicações plausíveis para o fato de NCCs terem comprimento de 50-500nm: a região cristalina da celulose é na realidade maior do que o observado por XRD em CMFs; ou NCCs são na verdade constituídas de região amorfas e cristalinas.

Contendo ou não regiões amorfas, as NCCs possuem um número bem pequeno de pontos de fraqueza intrínsecos de materiais celulósicos visto que tem estrutura muito próxima da estrutura elementar de celulose cristalina *in natura*. Consequentemente, possuem módulo de elasticidade muito próximo a de um cristal de celulose nativa, 130GPa-250GPa (SIQUEIRA et al, 2010). Possuem resistência tração na ordem de 10GPa, como observado em experimentos (AZIZI SAMIR et al., 2005). Devido a essas e outras características, a utilização de NCCs como reforço em matrizes poliméricas tem sido cada vez mais estudada.

2.2.2 Celulose Microfibrilada (CMF) e Nanofibrilada (CNF)

Segundo Moon et al. (2011), CNFs e CMFs são diferenciadas pelo processo de refino, onde CNFs terminam o processo com um diâmetro final menor ao obtido em processo de produção de CMFs, 4-20nm e 10-100nm respectivamente. O autor descreve CNFs como remanescentes de fibras elementares do processo de biossíntese de celulose de madeira e plantas constituídas de 36 cadeias de celulose organizadas em cristal de estrutura I β , tendo seção transversal quadrada, alta razão comprimento/diâmetro (500-2000nm de comprimento, 4-20nm de diâmetro), aproximadamente 100% celulose com ambas regiões amorfas e cristalinas alternando-se ao longo da fibra. Porém, trataremos os dois tipos como CNF neste trabalho, visto que CMFs possuem diâmetros também em nanoescala e são ambas produzidas por refino mecânico.

CNFs podem ser entendidas como um material celulósico, composto de celulose expandida de alto volume, moderadamente degradada e altamente expandida em termos de área superficial (NAKAGAITO E YANO, 2005). Herrick et al. (1983) e Turbak et al. (1983) foram os primeiros a obterem sucesso no isolamento de microfibrilas de celulose a partir de refino mecânico de polpa de celulose altamente pura. As pastas celulósicas iniciais, livres de hemiceluloses e lignina, geralmente são pastas produzidas pelo processo Kraft, muito utilizado na fabricação de polpa celulósica branqueada para papel. Usando um homogeneizador Gaulin de laboratório resulta em um gel que possui viscosidade diretamente relacionada ao número de vezes que a polpa foi submetida ao homogeneizador ou número de “passes.” Quanto mais vezes a pasta é submetida ao refino, mais viscoso é o gel resultante e menor é o diâmetro da fibra resultante do processo (KHALIL et al., 2012). De qualquer forma, não é possível obter amostras de microfibrilas perfeitamente homogêneas. O processo resulta em agregados de microfibrilas com uma faixa diamétrica de 10-100nm (KHALIL et al., 2012), e comprimento geralmente em microescala.

Um grande problema observado na produção de CNFs é o número de “passes” no processo de homogeneização. Para reduzir o número de “passes” e, conseqüentemente, a energia necessária para converter a pasta Kraft em microfibrilas, pesquisadores têm desenvolvido diversos pré-tratamentos que facilitem a fibrilação. Como por exemplo, Zimmerman et al. (2004) propuseram hidrólise ácida utilizando ácido sulfúrico para romper as ligações entre as microfibrilas e reduzir o número de passes no refino mecânico, e posterior neutralização com hidróxido de sódio. Henrikson et al. (2007) utilizaram a hidrólise enzimática para enfraquecer as ligações entre as microfibrilas, facilitando a fibrilação mecânica. Similarmente, Janardhnan e Sain (2006) utilizaram pré-tratamento de polpa celulósica com fungo xilófago também com o objetivo de facilitar o processo de fibrilação pela hidrólise enzimática. Ambos autores concluíram que o pré-tratamento das fibras de madeira pela hidrólise enzimática é menos agressivo às microfibrilas, mais amigável ao meio ambiente, e resulta em CNFs mais longas e altamente emaranhadas.

2.3 Extração de Nanocelulose

De acordo com Moon et al. (2011), após os processos tradicionais de polpação das fibras de madeira, onde envolve a remoção da matriz do material (hemiceluloses, lignina, etc...) e isolamento das microfibrilas da madeira, existem três principais mecanismos de extração das nano-partículas das fibras da madeira (polpa): Hidrólise ácida, tratamento mecânico, e hidrólise enzimática. Embora possam ser utilizados separadamente, o uso desses processos em sequência é utilizado para obter nanocelulose com propriedades e morfologia desejada. Cada diferente método e diferente combinação desses métodos vão dar origem a diferentes tipos de nano-partículas de celulose, dependendo do material de origem (madeira, plantas, resíduos de agricultura, etc...) e seu pré-tratamento, e do próprio processo de desintegração. Neste trabalho, os dois métodos mais utilizados serão brevemente descritos apenas como base para entendimento de outros conceitos.

2.3.1 Hidrolise Ácida

Enquanto o processo mecânico é mais utilizado para fibras de madeira, a hidrólise ácida tem sido empregada em uma variedade de materiais celulósicos, inclusive no gel resultante do processo mecânico. Os dois processos são muito distintos, porém podem ser utilizados em conjunto para a obtenção de gel contendo CNFs com alto grau de fibrilação. O mecanismo envolvido na hidrólise ácida não é completamente entendido, mas se supõe que os íons hidrônio penetrem a região amorfa promovendo a clivagem hidrolítica das ligações glicosídicas liberando cristais de celulose individualizados (DE SOUZA LIMA E BORSALI, 2004). Como apresentado no item 2.1 deste trabalho, a região amorfa é menos estável e mais suscetível a ataques químicos, o que vai de acordo com a hipótese da hidrólise ácida.

Quanto ao processo, no geral, a polpa celulósica purificada é diluída em água deionizada e uma dada concentração de ácido, sendo o sulfúrico o mais utilizado dada sua propriedade de carregar negativamente a superfície dos NCC gerando um suspensão mais estável (AKARI et al., 1998). Após um tempo de reação pré-determinado, a mistura é diluída em água deionizada para neutralizar a ação do ácido. A mistura final é então submetida a uma série de processos de separação, como centrifugação e filtração, seguido de lavagem e rinsagem para remover o ácido remanescente e sais. Centrifugação e/ou filtração podem ser utilizadas novamente com o intuito de remover agregados de NCCs (MOON et al., 2011).

Existem muitos estudos relacionados a produção de NCCs pelo método da hidrólise ácida, porém a concentração do ácido utilizado assim como o tempo de reação, entre outros parâmetros ótimos para a produção de NCCs com alto rendimento de suspensão aquosa coloidal, necessitam mais estudos (SIQUEIRA et al., 2010). Isso porque se a hidrólise é inadequada ocorrerá uma remoção incompleta das regiões amorfas, resultando em NCCs com baixo grau de cristalinidade e com modificações em sua morfologia. Da mesma forma, aumentando a agressividade da hidrólise (aumento do tempo de reação ou condições da reação), é possível despolimerizar a região cristalina da celulose resultando em uma redução do comprimento da partícula e conseqüentemente sua razão comprimento/diâmetro, podendo,

até mesmo, resultar em partículas esféricas (BECK-CANDANEDO et al., 2005).

2.3.2 Mecânico

O processo mecânico foi proposto simultaneamente por Herrick et al. (1983) e Turbak et al. (1983). O processo consiste no refino e homogeneização sob alta pressão de pasta celulósica vinda de processos Kraft ou similares para a obtenção de um material fibrilado com pelo menos uma dimensão em nanoescala. O refino é comum na indústria de papel e celulose e é realizado pelo “refiner” (refinador). Nessa parte do processo, uma suspensão de fibras é forçada repedidas vezes em um espaço entre dois discos rotatórios de superfície áspera. O refino produz uma fibrilação da camada externa da parede celular (P e S1) e expõem a camada S2, também causando um relaxamento da parede celular (KHALIL et al., 2012). Esse efeito prepara a polpa para o tratamento subsequente. A pasta oriunda do processo de refino é então destinada a um homogeneizador sobre alta pressão.

Na literatura, os equipamentos mais utilizados para o processo de homogeneização são o Homogeneizador Gaulin ou Microfluidizador, sendo o segundo o mais recente. Como descrito por Siqueira et al. (2010), o microfluidizador da Microfluidics Inc., USA, permite a fibrilação da polpa de celulose pela passagem da mesma em uma câmara em formato de “Z” submetida a pressão que pode atingir nível de até 30000psi. Quando a pasta celulósica pura, refinada e submetida a alta pressão entra na câmara de interação e passa por microcanais geometricamente fixos, uma alta velocidade é obtida juntamente com uma queda brusca na pressão sobre as fibras. Como resultado, duas forças principais agem sobre o produto: força de atrito como resultado da passagem da pasta diluída em alta velocidade nas paredes dos canais; e a outra força é gerada no impacto da pasta com ela mesma. Vale notar que independentemente do equipamento utilizado (Homogeneizador Gaulin ou Microfluidizador), são necessárias várias repetições do processo para aumentar o grau de fibrilação da polpa (HERRICK et al., 1983; TURBAK et al., 1983). Nakagaito e Yano (2004) observaram que a desintegração da polpa de celulose podia ser aprimorada por um número de “passes” igual a 30 vezes pelo “refiner” e mais 14 no homogeneizador. Todavia, é lógico assumir que quanto maior o número de passes, maior é a demanda de energia necessária para transformar a pasta Kraft em um gel contendo alto grau de desintegração.

2.4 Resinas Epóxi

O termo “resina epóxi” descreve uma vasta classe de polímeros em que a principal responsável pelas interconexões é o grupo epóxi. Em geral, uma resina epóxi pode ser descrita como uma molécula contendo um anel de três membros (um átomo de oxigênio e dois de carbono) (GOODMAN, 1986), como visto na Figura 3. Enquanto a molécula epóxi é definida como tal pela presença do grupo epóxi, a molécula em que o grupo epóxi está presente pode variar de diversas formas, o que gera várias classes de resinas epóxi (BOYLE et al., 2001).

As resinas epóxi foram produzidas pela primeira vez simultaneamente na Europa e EUA em meados de 1930 e 1940 por Pierre Castan da Suíça e Greenlee S.O. dos EUA,

investigadores da reação entre bisfenol A e epícloridrina (GOODMAN, 1986). As resinas epóxi são uma classe de materiais termofixos usados extensivamente em aplicações estruturais e especialmente em compósitos por oferecerem uma combinação única de propriedades inatingíveis por outras resinas (BOYLE et al., 2001). Os autores descrevem que epóxios oferecem força, baixa retração, excelente adesão com uma gama de substratos, isolamento elétrico efetivo, resistência química a solventes, custo relativamente baixo, e baixa toxicidade. O processo de cura é relativamente fácil, sem eliminação de voláteis ou produção de subprodutos. Uma das características que tornaram resinas epóxi atraentes à produção de compósitos é que epóxios são quimicamente compatíveis com uma variedade de substratos e tendem a molhar a superfície com facilidade. Algumas de suas aplicações mais interessantes se encontram na indústria aeroespacial e de lazer onde resinas e fibras são combinadas para produzir estruturas complexas. Muito tem sido estudado sobre resinas epóxi, como consequência tais resinas podem ser encontradas em um leque de formas físicas desde líquidos com baixa viscosidade a até mesmo sólidos que devem ser derretidos durante seu processamento (BOYLE et al., 2001). Tais características permitem a aplicação de resinas epóxi em uma grande variedade de setores.

Na produção de compósitos de nanocelulose, uma das principais dificuldades é justamente o molhamento da superfície da nanocelulose (reforço) pela matriz polimérica (MOON et al., 2011; SIQUEIRA et al., 2010; LEE et al., 2014)., o que gera uma adesão pobre entre matriz e reforço, refletindo em pouca ou nenhuma melhora na performance mecânica do compósito.

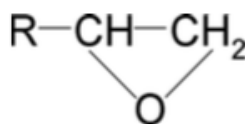


Figura 3. Estrutura química básica de um grupo epóxi

A matéria prima mais importante utilizada na produção de resinas epóxi é a epícloridrina (Figura 3.a) que, com a exceção de resinas ciclo-alifáticas, é utilizada como precursora de aproximadamente todas as resinas epóxi comercialmente disponíveis (BOYLE et al., 2001). Diversos compostos sintéticos e/ou naturais são combinados com epícloridrina por uma reação de condensação formando os monômeros de epóxi. Paluvai et al. (2014), baseando-se no grupo epóxi, subdividiu resinas epóxi derivadas desses processos em categorias tais como: monômero epóxi bifuncional, tri-funcional, tetra-funcional, multifuncional, monômero de epóxi com retardantes de fogo, monômero epóxi de origem renovável e monômeros epóxi aprimorados com a adição de reforços (termofixos, termoplásticos, elastômeros, entre outros). Neste trabalho o monômero escolhido foi diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), o monômero bifuncional mais utilizado na indústria.

Em 1960, Lee e Neville assim como Wallace (PETRIE, 2006; MOHAN, 2012), desenvolveram o produto conhecido com diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) (Figura 1.c).

Esses monômeros são sintetizados pela reação de condensação do bisfenol A (4,4 (propano-2,2-diyl) difenol) e epicloridrina na presença de hidróxido de sódio como catalizador (MARGOLIS, 1985; PALUVAI et al, 2014). A reação de formação desse composto é resumida na Figura 4.

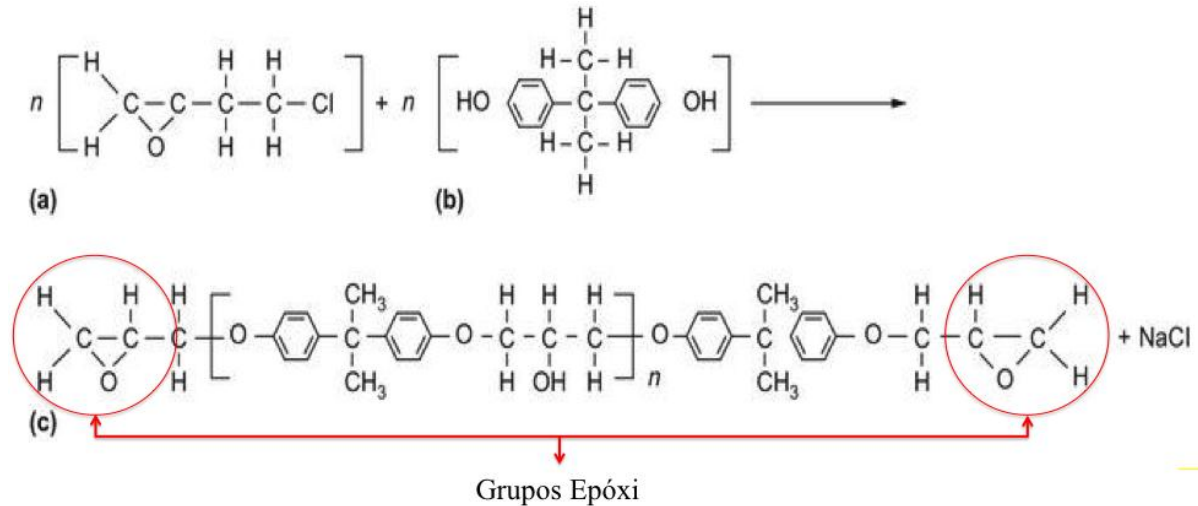


Figura 4. Reação da (a) epicloridrina e (b) bisfenol A para formar (c) a resina epóxi do tipo glicidil-éter de bisfenol A . Adaptado de Tator et al. (2003).

De forma geral, a reação ocorre à 110°C com tempo de reação em torno de 16h na presença de excesso de epicloridrina (PALUVAI et al, 2014). A resina resultante possui grupos epóxi terminais (Figura 4).

2.5 Agentes de Cura

O grupo epóxi reage com um número grande de espécies químicas chamadas de curativos, agentes de cura ou endurecedores, também podendo ser incorretamente chamados de catalizadores ou aceleradores. As classes químicas mais comumente utilizadas para a cura de resinas epóxi são as aminas alifáticas, aminas aromáticas, fenóis, tióis, poliamidas, entre outras (PETRIE, 2006; JEAN & ROBERTO, 2010).

A aplicação e/ou uso final define as combinações de resinas e agentes de cura que devem ser selecionados. As resinas epóxi podem ser formuladas de inúmeras formas para manipular características como a estabilidade do sistema, cinética de cura, forma física, Tg°, performance mecânica e resistência química (BOYLE et al., 2001). O tempo de cura pode variar de segundos a dias, com algumas formulações ativadas por calor podendo ficar latentes por meses e anos em temperatura ambiente. Uma formulação de resina ainda não curada pode variar em viscosidade, ser seca ou pegajosa, e podem curar em temperaturas de 5 a 260°C (AZIZ, 2010). O produto curado é relativamente frágil (quebradiço) devido ao alto grau de interligações, e isso contribui para o enfraquecimento da resistência ao impacto e outras propriedades mecânicas das resinas epóxi (RAMOS et al., 2005; AKBARI et al., 2013).

2.5.1 Aminas Alifáticas

Agentes de cura do tipo amina alifática são muito reativos e possuem vida útil curta. Suas aplicações são limitadas visto que são usualmente voláteis, tóxicas ou irritantes para os olhos e pele e por isso causam problemas de saúde (MIKA E BAUER, 1988). Quando são entendidos as funcionalidades e mecanismos de cura de cada componente, esses materiais são usados em proporções estequiométricas, embora as razões de mistura são mais frequentemente determinadas experimentalmente e níveis de curativos são recomendados em unidades de phr (partes de agente de cura por 100 partes de epóxi derivadas de bisfenol A). O mecanismo de reação de resinas epóxi com aminas alifáticas primárias, secundárias e terciárias são ilustradas na Figura 5.

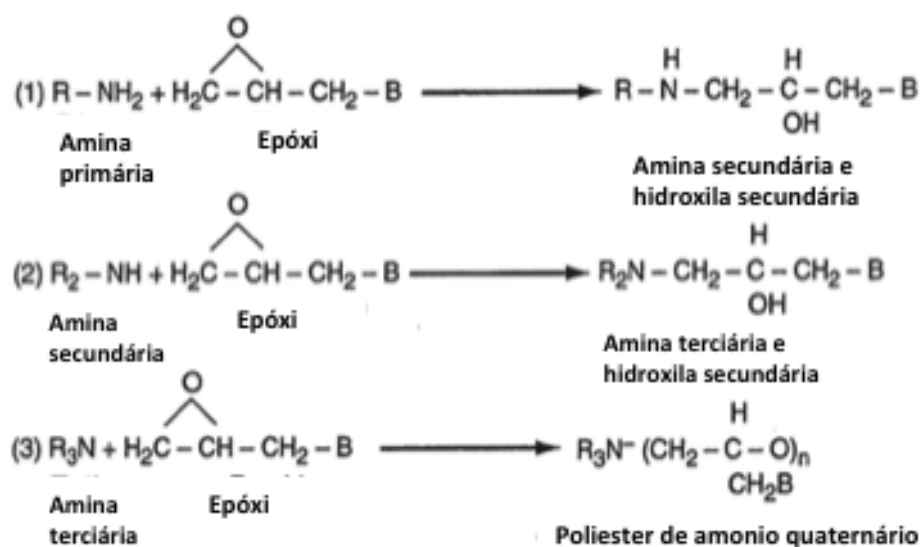


Figura 5. Reações Epóxi/Amina. (1) Reação entre uma amina primária com grupo epóxi formando grupo amina secundária. (2) Reação de amina secundária com grupo epóxi formando uma amina terciária. Em ambos casos há formação de grupos hidroxila que acredita-se que catalisem a reação Epóxi/Amina. (3) A amina terciária exerce efeito catalítico e faz com que ocorra auto-polimerização de grupos epóxi, formando poliésteres (Boletim Técnico Henkel, 1998).

Inúmeras combinações estão disponíveis devido a diversidade de estruturas de resinas epóxi disponíveis que podem conter um, dois, três ou mais sítios de reação e a amina pode conter múltiplos grupos nitrogênio-hidrogênio (BOYLE et al., 2001). O número e a distância entre grupos reativos afetam a performance do material. A distância entre grupos reativos pode variar com poucos e amplamente espaçados sítios rendendo produtos macios e flexíveis enquanto separações mais curtas entre os sítios de reação produzem produtos duros e quebradiços (LEE E NEVILLE, 1967)

2.5.2 Aminas Aromáticas

De acordo com Boyle et al. (2001), as aminas aromáticas tendem a ser mais caras que alifáticas e possuem menor variedade. Uma amina aromática possui um nitrogênio da ligação nitrogênio-hidrogênio diretamente ligado a um anel aromático (Figura 6). As aminas aromáticas são utilizadas em compósitos de alta performance e geralmente requerem altas temperaturas para a cura o que gera Tg's superiores e maiores resistências química do que resinas epóxi curadas com aminas alifáticas. O mecanismo de reação é o mesmo visto na Figura 5.

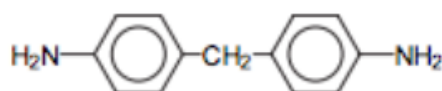


Figura 6. Amina aromática do tipo DDM

As aminas aromáticas possuem reação mais lenta, menor índice de toxidez, e precisam de maiores temperaturas de cura assim como tempos mais longos (MIKA & BAUER, 1988). Embora não tão tóxicas como aminas alifáticas, a maioria das aminas aromáticas são relacionadas com sensibilização ou irritação da pele e, por isso, devem ser manuseadas com precaução (BOYLE et al., 2001).

2.6 Compósitos de Epóxi/Nanocelulose

Compósitos são a mistura de matrizes poliméricas e reforços cuja função mais comum é compensar alguma propriedade mecânica da matriz (Figura 7). Neste trabalho a matriz é resina epóxi e o reforço, celulose nanofibrilada. Compósitos envolvendo a mistura de fibras de celulose e matrizes poliméricas ficaram muito evidentes nos últimos anos devido a combinação de excelente performance mecânica e utilização de reforços renováveis. Porém, como discutido por Moon et al. (2011), mesmo as fibras naturais possuindo um mercado bem definido, tais fibras não têm o alto desempenho exigido para a produção de compósitos de alta performance para as novas necessidades da indústria moderna. Nakagaito e Yano (2004) relataram a comparação de compósitos de celulose preparados com fibras em intervalo de diâmetros que vão de micro a nano escala. Os resultados demonstraram um melhor desempenho de compósitos cujo reforço era celulose em nano escala. Os autores discutem que a eliminação de defeitos intrínsecos da hierarquia das fibras de celulose quando as mesmas são reduzidas a escala nano é a explicação mais provável para o melhor desempenho de CNF em comparação com CMF. Assim, o desenvolvimento de compósitos de CNF devem ser enfatizados para suprir as demandas futuras de matérias de ponta e ao mesmo tempo ambientalmente amigáveis.

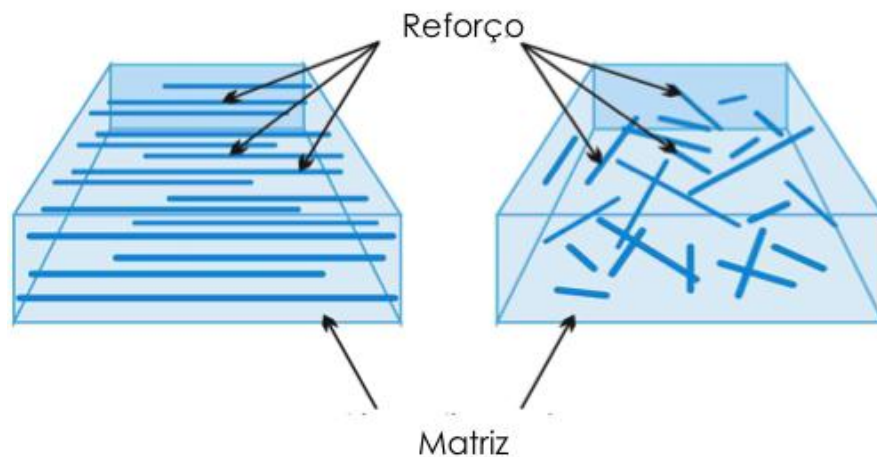


Figura 7. Representação esquemática de compósitos com fibras orientadas e de distribuição aleatória.

2.6.1 Incorporação Direta de CNF em Matriz Epóxi

As CNFs são hidrofílicas, e assim incompatíveis com a maioria das matrizes poliméricas. A fim de superar esta limitação, as pesquisas têm utilizado três técnicas principais: troca de solvente, modificação da superfície das CNFs, e matrizes epóxi solúveis em água. Tang e Wender (2010) descrevem um compósito composto por uma suspensão de CNF whiskers em DMF (Dimetil-formaldeído) e resina epóxi, tendo melhores resultados acima da T_g da matriz (185°C). Os autores utilizaram o processo de troca de solvente para remover água da suspensão de CNF, substituindo-a por um solvente mais compatível com a matriz, no caso DMF. Tratamentos da superfície da CNF (10-100nm diâmetro) com 3-aminopropiltrióxissilano, 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano, e um agente de acoplamento de titanato (Lica 38) também foram utilizados para obter uma melhor interação entre CNFs e a matriz polimérica (Lu et al, 2008). CNFs tratadas e não-tratadas foram introduzidas na matriz de epóxi diluída em acetona para facilitar a impregnação das nanofibras. Lu et al (2008) relataram uma melhora na aderência do reforço com a matriz, e um incremento nas propriedades mecânicas do compósito quando comparados com os resultados obtidos pelos compósitos de CNFs não-tratadas. Ruiz et al. (2000), Ruiz et al. (2001), Xu et al. (2013), e Hamad & Al-Turaif (2013) produziram compósitos com a incorporação direta de diferentes concentrações de CNF com matriz epóxi a partir de emulsão resina epóxi e agente de cura em água. Foram observadas melhorias em compósitos com baixa concentração de CNF. Kuo et al (2013) indica um efeito catalítico de CNF na reação entre bisfenol F solúvel em água e agente de cura aromático.

Omrani et al. (2008) por meio de análises das amostras por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), detectaram uma diminuição nas temperaturas de pico exotérmico em resposta ao acréscimo da carga de CNF. Isto indica uma característica catalítica de CNF no processo de cura de resinas epóxi. Além disso, em baixa concentração, CNF também melhora o T_g e o calor da reação.

2.6.2 Compósito de Filmes de Celulose Nanofibrilada (Nanopaper) e Resina Epóxi

A formação de uma rede na T_g foi reportado como a razão de incrementos no desempenho mecânico de diversos compósitos de CNF (TANG & WEDER, 2010; FAVIER et al., 1997). Uma vez que a rede de CNF exibe reforço significativo nas propriedades mecânicas de compósitos, a produção de “nanopaper” de alta porosidade, em que as pontes de hidrogênio entre as nanofibras estão bem definidas, pode ser um potencial de reforço para a nova classe de compósitos. A impregnação de poros e espaços presentes na estrutura do nanopaper com matrizes epóxi podem transformar CNF em reforço ainda mais atraente para a indústria. Por isso, muitas pesquisas têm sido feitas para se obter diferentes métodos de incorporação de nanopaper em matrizes poliméricas. Alguns dos resultados obtidos a partir dessa técnica foram elevada transparência, alta flexibilidade, estabilidade térmica e incrementos no desempenho mecânico. Yano et al. (2005) produziram um “colchão” com Celulose Bacteriana. Metanol foi utilizado como o transportador da resina epóxi na porosidade do nanofilme. O compósito final obtido possuía transmitância de 80%, elevada estabilidade térmica, e desempenho mecânico melhorado. Da mesma forma, Retegi et al. (2012) produziram compósitos de alta transparência com Celulose Bacteriana e resinas epóxi. No entanto, os autores utilizaram tratamentos na superfície da celulose por acetilação, a fim de melhorar a aderência de celulose bacteriana com a matriz de epóxi. Outro ponto interessante do trabalho de Retegi et al. (2012) foi a utilização de uma matriz produzida a partir de uma fonte renovável (óleo de soja), para criar um compósito totalmente de base renovável.

A preparação de compósitos de alta transparência parece ter se tornado uma tendência na academia. Como apresentado por Liao et al. (2012), a transmitância do compósito é extremamente dependente do diâmetro da partícula, que deve ser menor que o comprimento de onda no visível. Além disso, o índice de refração da matriz e do reforço devem ser o mais próximo possível, evitando assim o desvio da luz e redução da transmitância. Esses fatores são importantes para a produção de telas OLED entre outros displays, que requerem alta transmitância e estabilidade térmica. Muitos autores têm reportado comportamentos de alta transmitância e estabilidade térmica uma vez que se incorpora a rede CNF em matrizes epóxi. Yano et al. (2005), Retegi et al. (2012), Liao et al. (2012) também produziram compósitos com alta transparência para a luz visível (88-92%). Liao et al. (2012) produziram nano “colchão” de CNF usando uma técnica chamada “eletrospun” em que a fibra pode ser direcionada ao invés de posicionado aleatoriamente. A organização das fibras conferiu ao compósito uma melhor performance mecânica.

Ansari et al. (2014) impregnaram uma rede de CNF (nanopaper) com uma matriz de epóxi em diferentes proporções. Diferentes proporções de acetona foram também adicionadas ao sistema de epóxi a fim de controlar a concentração final de CNF no compósito final. O resultado foi um compósito transparente, com performance superior ao da resina epóxi, e com boa umectação das fibras. Além disso, o grupo utilizou modelos matemáticos para prever o desempenho mecânico, os quais foram similares aos obtidos experimentalmente. Utilizando método semelhante, Yano et al. (2005) foram os que obtiveram maior sucesso na

incorporação de nanopaper (celulose de origem bacteriana) em matriz epóxi. O grupo obteve módulo de elasticidade e resistência a tração de até 21GPa e 325MPa, respectivamente, para um carregamento de 70% de CNF. O compósito obteve valores até 25% superiores ao do próprio reforço.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

A CNF utilizada neste estudo foi cedida pelo Grupo de Pesquisa de Mohini Sain, Universidade de Toronto, Canada. O diâmetro das fibras foi, em média, de 5-60nm, produzida a partir de fibras de coníferas(WU, 2010). A Resina Epon 863 Miller-Stephenson foi utilizada como matriz. A proporção peso por grupo epóxi da resina é de 165-173 g/eq. Para curar a matriz, dois tipos de agentes de cura foram selecionados: Agente de cura Epikure W (aromático) e Epikure 3274 (alifático). Ambos resina epóxi e agentes de cura foram adquiridos da Momentive Specialty Chemicals, OH, EUA. Acetona (>99.5%) utilizada no preparo do compósito foi obtida de Caledon Laboratory Chemicals, ON, Canada.

3.2 Métodos

3.2.1 Preparação do Nanopaper

Como reforço para o compósito, nanopapers de celulose foram preparados de três formas distintas. Porém, a base inicial do nanopaper é a mesma. Para preparar o nanopaper, o primeiro passo foi diluir a suspensão de nanofibras em forma de gel (2,5% w / w). Uma quantidade de 10,7 g (valor obtido por experimentação) de gel de nanofibras de celulose foram pesados e colocados em um becker de 250 mL. Foram adicionados 200 ml de água destilada no Becker, e o gel com água foi agitado durante cerca de 5 min com um “mixer” doméstico. Após a homogeneização com “mixer,” uma suspensão de CNF é criada. Porém, devida a alta atração entre as nanofibras, aglomerados de fibras podem se formar. Além disso, bolhas de ar se forma na suspensão durante o processo de homogeneização. Essa formação de bolhas podem causar pontos de fraqueza no produto final (nanopaper). Para minimizar o problema, um banho ultrassônico foi utilizado durante 10 minutos para remover as bolhas da suspensão, auxiliando na dispersão uniforme do CNFs em água. A suspensão foi então despejada em um funil Bucher, e ultra filtrada com uma membrana Millipore DVPP de tamanho de poro 0,65µm. Para auxiliar a filtragem, foi aplicado vácuo até que toda a água aparente fosse removida. Ao final da filtragem, um película úmida de CNFs é formada sobre a membrana millipore. Essa película úmida foi cuidadosamente removida e submetida a três tratamentos diferentes, a saber (Figura 8):

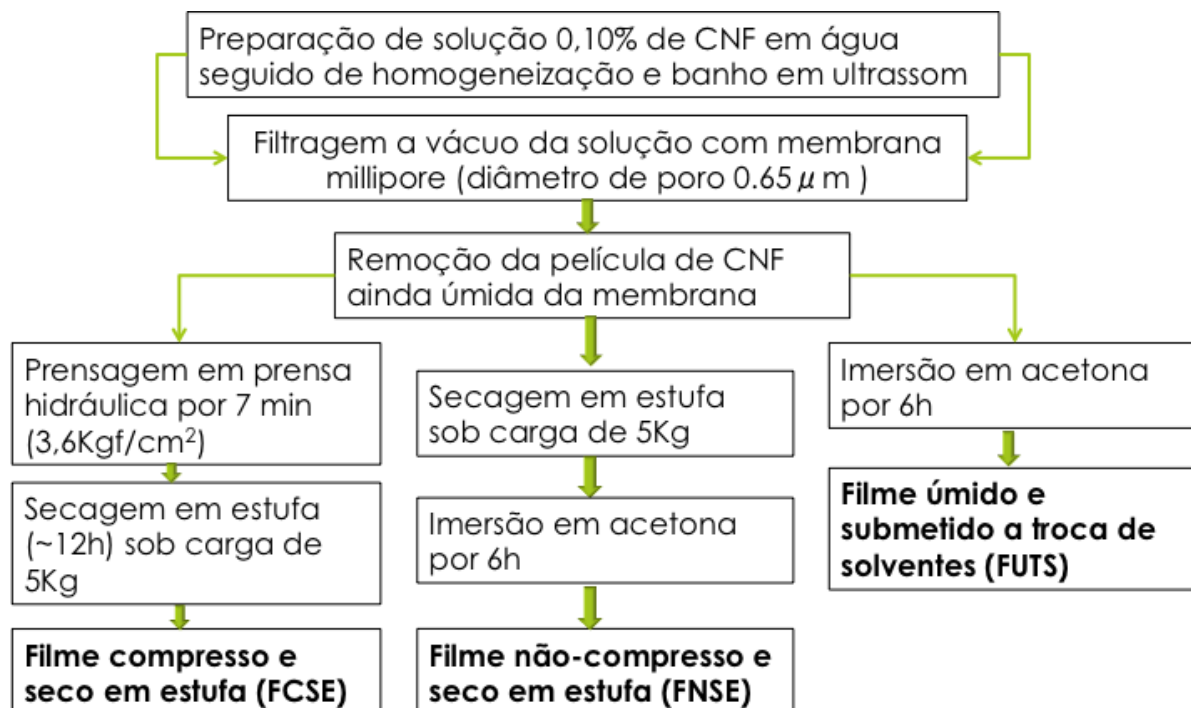


Figura 8. Fluxograma do preparo de três tipos de nanopaper que se diferem pelos métodos de remoção de água utilizados

Filme compresso e seco em estufa (FCSE): A película úmida de CNCs foi colocada entre duas membranas millipore DVPP, e o conjunto foi então posicionado entre chapas de papel com alto poder de absorção e chapas de metal e prensados em prensa hidráulica com uma pressão de cerca de $3,6\text{Kgf/cm}^2$. Após 7 min, o nanopaper foi removido da membrana, colocado entre filtros de papel e placas de metal. Uma barra de 5 kg é colocada na parte superior do conjunto, para evitar a distorção devido ao encolhimento do filme que ocorre naturalmente durante a secagem. Em seguida, a película foi seca durante ~12h em um estufa à 50°C (Figura 8).

Filme não-compresso e seco em estufa (FNSE): A película úmida assim que removida da membrana millipore após o processo de filtragem foi colocada submetida a troca de solvente por acetona por 6 horas e colocada entre filtros de papel e placas de metal. Uma barra de 5 kg foi colocada na parte superior do conjunto, para evitar a distorção devido ao encolhimento do filme que ocorre naturalmente durante a secagem. A película foi seca durante ~12h em um estufa à 50°C (Figura 8).

Filme úmido e submetido a troca de solventes (FUTS): A película úmida foi imersa em um banho de acetona durante duas horas para substituir parcialmente a água presente no filme por acetona. Após duas horas, a acetona utilizada foi substituída por acetona nova. Esse procedimento foi repetido mais uma vez, somando 6 horas (Figura 8).

3.2.2 Preparo de Compósitos

A Resina epóxi utilizada neste trabalho é viscosa, o que limita sua penetração no nanopaper. Assim, a fim de reduzir a viscosidade do EP, a mistura da resina com os agentes de cura foi diluída com uma razão de 1: 1 em acetona (Tabela 1). Duas soluções foram preparadas, uma com Epikure 3274, com o nome “3274”; e a outra preparada com Epikure W, chamado “W”.

Tabela 1. Formulação de solução de imersão de nanopaper para o preparo de compósitos.

Solução	Resina Epóxi (%)	Agente de Cura (%)	Acetona (%)
3274	35,7	14,3	50
W	39,7	10,3	50

Para preparar os compósitos, amostras para o ensaio mecânico foram obtidas a partir dos três tipos de nanopapers utilizando um molde de acordo com a norma ASTM D638-5. As amostras foram imersas em banho de acetona 12 horas antes do preparo dos compósitos. Após 12h, as amostras impregnadas com acetona foram imersas nas duas soluções EP durante a noite, por 24 horas. Em seguida, as amostras foram removidas da imersão de EP, suspensas dentro de uma estufa durante uma hora antes do início do processo de cura da resina. Para as amostras imersas na solução de Epikure W, o processo de cura foi 1h a 65 ° C para remover a acetona, 1 h a 80 ° C (pré-cura), 1h 121 ° C (cura), e 2 h a 177 ° C (pós-cura). O processo de cura para as amostras imersas em solução 3274 ocorreu em dois dias. O primeiro dia foi a 25 ° C, e o segundo a 35 ° C. Depois de curados, os compósitos do tipo 3274 foram colocados num estufa a 65 ° C para remover o excesso de acetona. Os compósitos preparados a partir dos filmes de FCSE foram nomeados CCSE. Seguindo o mesmo padrão, o compósito produzido a partir do filme FNSE foi nomeado CNSE, e com filme FUTS foi nomeado CUTS. Para a identificação do agente de cura utilizado, “W” ou “3274” foi adicionada à frente do nome. Por exemplo, se CNSE foi preparado com epikure W, seu nome foi “CNSE-W”, e assim por diante. O resumo do preparo dos compósitos é apresentado na Figura 9.

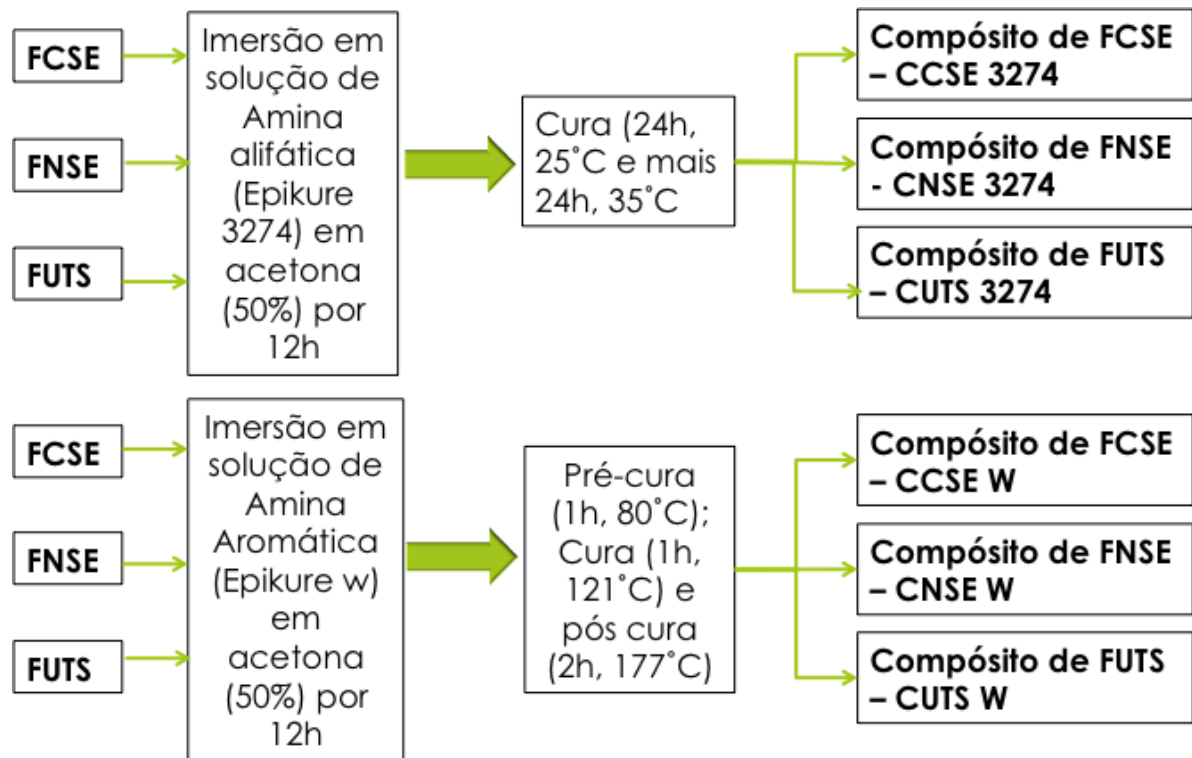


Figura 9. Fluxograma do preparo dos seis tipos de compósitos a partir dos três tipos de nanopaper e dois agentes de cura.

3.3 Caracterização

3.3.1 Densidade e Porosidade

Para avaliar a densidade, os três tipos de nanopaper e os 6 tipos de compósitos foram cortados em formas retangulares e colocados em uma estufa 105°C durante 2 horas. As amostras foram então pesadas em balança analítica com precisão de cinco casas decimais, e tiveram suas dimensões medidas com um paquímetro eletrônico. As densidades foram apresentadas como a média de seis repetições.

Com base nos valores de densidade obtidos, a porosidade dos filmes de CNFs foi calculada usando a equação (1).

$$\text{Porosidade} = 1 - (\rho_f / \rho_c) \quad (1)$$

Onde ρ_f (kg/m^3) representa a densidade do filme, e ρ_c (kg/m^3) a densidade da celulose. A densidade da celulose foi obtido na literatura, sendo de 1460kg/m^3 (JANARDHANAN E SAIN, 2006)

3.3.2 Ensaio Mecânico

De modo a preparar as amostras para o ensaio de tração, os filmes foram cortados usando um molde de borda afiadas (ASTMD638-5). Os compósitos foram preparados com filmes já no formato a ser utilizado no ensaio (Figura 10). Assim, compósitos foram submetidos ao teste de tração sem qualquer alteração posterior à sua preparação. Os ensaios de tração dos espécimes foram realizados com um equipamento Instron Modelo 3367 equipado com uma célula de carga 2kN. A distância entre as garras do teste de tração foi ajustada para 25mm com velocidade de deslocamento de 2,5mm/s. Seis corpos de prova para cada tipo de nanopaper e tipo compósitos foram submetidos ao teste de tração.



Figura 10. Filme e seus respectivos compósitos no formato requerido para o teste de tração. A) é o filme do tipo FUTS, B) compósito CTUS W e C) CUTS 3274.

3.3.3 Morfologia

Eletromicrografias em MEV foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo da JEOL JSM6610-Lv com voltagem de aceleração de 10-15kV. Para visualizar o efeito dos tratamentos dos filmes e a secagem em estudo (Figura 8), amostras dos três tratamentos de filmes de CNFs foram preparadas. Além disso, compósitos submetidos ao ensaio de tração foram preparados para a análise por MEV. As amostras foram

revestidas com um película de ouro, e imagens das áreas da superfície e de fratura foram avaliadas.

3.3.4 Estatística

Os dados obtidos para as propriedades mecânicas e físicas dos tratamentos de nanopaper e compósitos foram submetidos a uma análise de variância (ANOVA) com o auxílio do programa SISVAR (FERREIRA, 2003) de modo a determinar a significância dos tratamentos ($p < 0,05$). Quando atestada a significância, no mesmo programa as médias foram comparadas pelo teste TUKEY a 5% de probabilidade de erro. Devido à grande variabilidade da fração de CNF dos diversos compósitos preparados, a resistência a tração e o módulo de elasticidade específicos (σ_T/ρ ; E_T/ρ) foram normalizado para 25%.

3.4 Modelagem para a Previsão de Propriedades Mecânicas

3.4.1 Regra da Mistura

A regra de mistura pode ser usada para prever diversas propriedades mecânicas como resistência a tração, resistência a flexão, módulo de elasticidade, entre outras. Para calcular a resistência a tração, por exemplo, do compósito teórico, os valores de resistência a tração de ambos matriz e reforço foram obtidos experimentalmente como indicado na secção 3.3.2. Também deve-se ter o conhecimento da fração de resina e CNF presente na composição do compósito. As equações (1) e (2) são utilizadas para a cálculo da fração volumétrica da matriz e reforço e equação (3) é usada para a previsão da resistência a tração (MPa) e módulo de elasticidade (GPa) do compósito.

$$V_r = \frac{W_r \cdot \rho_c}{\rho_r} \quad (2)$$

$$V_m = 1 - V_r \quad (3)$$

$$\sigma_c = \sigma_r \cdot V_r + \sigma_m \cdot (1 - V_r) \quad (4)$$

onde V_r (cm^3/cm^3) representa a fração volume do reforço na composição do compósito teórico e V_m (cm^3/cm^3) o da matriz. W_r é o seu peso(g), ρ_c (g/cm^3) é a densidade do compósito e ρ_r (g/cm^3) a densidade do reforço. σ_c , σ_m e σ_r são as propriedades mecânicas para o compósito teórico, matriz e reforço respectivamente, sendo a unidade a mesmo dos valores de entrada.

3.4.2 Modelo de Percolação

Outro modelo utilizado para prever o comportamento mecânico de compósitos é o desenvolvido por Takaynagi et al. (1964), e mais tarde estendido por Quali et al. (1991). Este modelo leva em consideração as pontes de hidrogênio formadas entre as nanofibrilas e a sua

contribuição no distribuição de stress sofrido pelo compósito. As equações são as seguintes:

$$G_c = \frac{(1-2\psi+\psi X_r)G_m G_r+(1-X_r)\psi G_r^2}{(1-X_r)G_r+(X_r-\psi)G_m} \quad (5)$$

G_c , G_m , e G_r = propriedade mecânico alvo (módulo de elasticidade, resistência a tração, etc) do compósito teórico, valor experimental da matriz e do reforço utilizado, respectivamente.

ψ é a fração de CNF que é ativa na transferência de força (stress). ψ pode ser estimado com as seguintes equações:

$$\psi = 0 \quad X_r < X_{rc} \quad (6)$$

$$\psi = X_r \left(\frac{X_r - X_{rc}}{1 - X_{rc}} \right)^{0.4} \quad \text{para } X_r \geq X_{rc} \quad (7)$$

$$X_{rc} = \frac{0.7}{L/d} \quad (8)$$

Onde, X_r (cm^3/cm^3) é a fração volumétrica do reforço e X_{rc} (cm^3/cm^3) a fração volumétrica do reforço ativo. “L” é o comprimento da fibra e do seu diâmetro (cm).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Nanopaper

A Tabela 2 resume as propriedades físicas e mecânicas para dos nanopaper produzidos a partir dos três diferentes tratamentos. No primeiro tratamento (FCSE) no momento em que a película úmida recém preparada é submetida ao processo de prensagem, excesso de água é eliminado permitindo um maior contato entre as fibras e formação de pontes de hidrogênio entre moléculas de celulose enquanto aumenta a densidade do nanopaper. No processo de secagem em estufa, ocorre também adensamento do nanopaper pelo colapso de poros devido ao fenômeno de capilaridade (HENRIKSSON, 2008; SEHAQUI et al., 2011). Porém, esse fenômeno ocorre em menor proporção no tratamento FNSE quando comparado ao FCSE, visto que as fibras estão menos adensadas e assim menos susceptíveis a formação de pontes de hidrogênio. No tratamento FUTS a formação de rede de CNF é ainda menos favorecida visto que os filmes preparados com este processo tem água substituída por acetona, que é um solvente menos viscoso, mais facilmente evaporável. Fenômenos de capilaridade que atuam no colapso de poros da estrutura do nanopaper durante o processo de secagem são menos efetivos para esse solvente (HENRIKSSON, 2008; SEHAQUI et al., 2010). Dessa forma, o tratamento FUTS tende a ser o menos denso e mais poroso por não sofrer compressão e por passar por processo de troca de solvente com acetona. Isso se reflete nas propriedades

mecânicas dos filmes. Como apresentado na Tabela 2, fica claro que quanto menos denso é o nanopaper, maior é a sua porosidade e menores são suas propriedades mecânicas.

Tabela 2. Média das propriedades físicas e mecânicas dos três tipos de nanopaper desenvolvidos

Nanopaper	σ_T (Mpa)*	E_T (Gpa)*	ρ (Kg/m ³)*	Porosidade (%)
FCSE	126.0 (± 7.7) ^a	6.6 (± 1.9) ^a	1296.9 (± 30.5) ^a	11.2 (± 2.6) ^c
FNSE	72.6 (± 6.6) ^b	4.7 (± 0.5) ^b	951.2 (± 15.5) ^b	34.9 (± 1.2) ^b
FUTS	31.9 (± 2.6) ^c	1.2 (± 0.2) ^c	451.9 (± 8.6) ^c	69.0 (± 0.7) ^a

* σ_T representa a resistência a tração; E_T modulo de elasticidade na tração; e ρ densidade. Todas as características avaliadas foram significativamente diferentes entre os três tratamentos ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey (95% de confiança). Entre parênteses se encontra o desvio padrão para cada propriedade.

Os três tratamentos se diferiram significativamente ($p < 0,05$) para as variáveis σ_T (MPa), E_T (GPa), ρ (Kg.m⁻³) e Porosidade (%). O tratamento FCSE foi o que obteve maiores valores nas propriedade mecânicas e de densidade, porém foi o menos poroso (~11,2%). Os valores são próximos aos obtidos por Henriksson et al. (2008), para resistência a tração e densidade. FUTS foi o tratamento que resultou em nanopaper de maior porosidade (~69%), porém com a menor performance mecânica. No tratamento FNSE obteve valores intermediários para todas as variáveis, esses valores também são semelhantes aos obtidos por Henriksson et al.(2008). Henriksson et al. (2008) indicam que a porosidade do nanopaper aumenta para ~40% com a uso de troca de solvente, obtemos ~35% para tratamento semelhante (FNSE). Se as propriedade mecânicas do reforço forem críticas para a alta performance mecânica do compósito, espera-se que compósitos desenvolvidos a partir de FCSE obterem os melhores resultados.

As Figuras 11 a) e c) ilustram a superfície de nanopaper sujeito a compressão e não compressão, respectivamente. Na Figura 11c), o nanopaper não comprimido (FNSE e FUTS) apresenta superfície altamente porosa, susceptível a penetração pela matriz. Para o mesmo nanopaper, nota-se em sua visão lateral (figura 11 d) um estrutura em camadas espaçadas também mais susceptível a penetração de resina. O filme comprimido apresenta na mesma magnificação (x1000) uma estrutura muito mais consolidada e com menos espaços para a entrada da matriz polimérica. Está característica o confere maior resistência a tração e maior modulo de elasticidade (tabela 2). De acordo com a literatura (MOON et al., 2011; SIQUEIRA et al., 2010), para um compósito atingir propriedades mecânicas ótimas deve haver interação entre matriz e reforço e também umectação do reforço pela matriz. Para isso é necessário que a superfície exposta das CNF estejam o máximo possível em contato com a matriz (EP), o que ocorre com mais facilidade em nanopaper mais poroso (ANSARI et al. 2014). Como observado da Tabela 2 e Figura 11 c) e d) os nanopaper que não foram submetidos a compressão, tem grande potencial de permitir contato ótimo de suas nanofibrilas com a matriz epóxi devido a grande área superficial gerada pela maior porosidade.

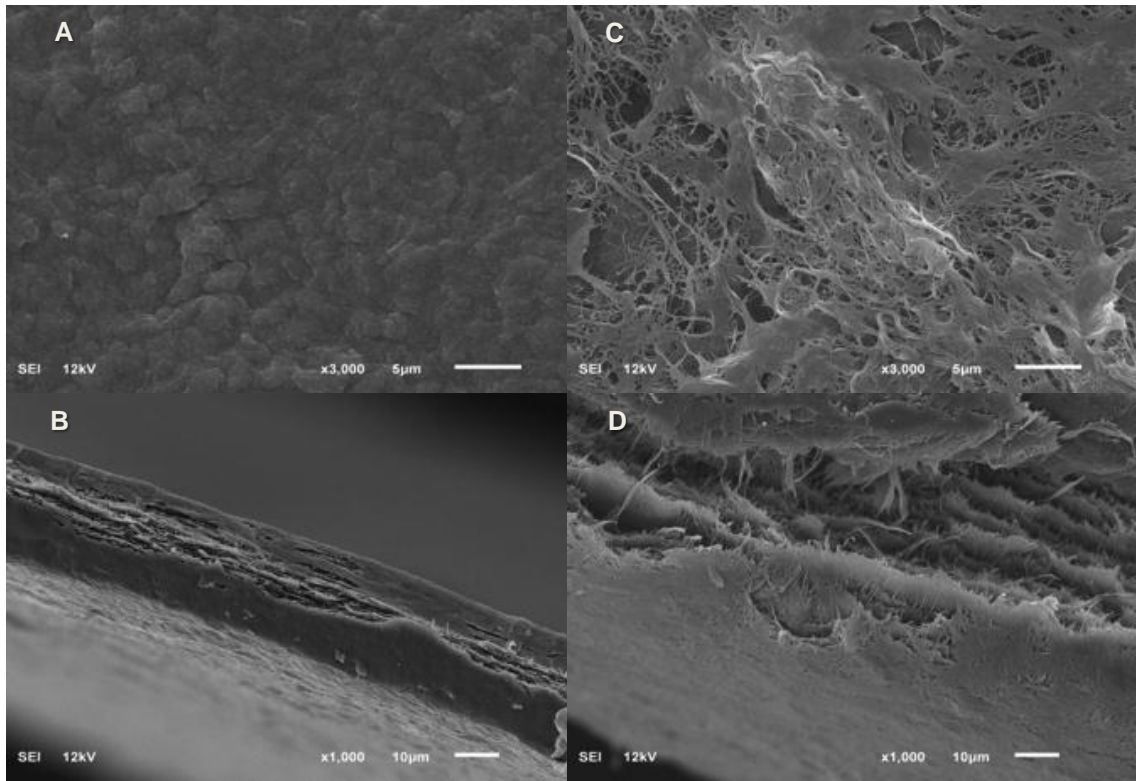


Figura 11. Imagens MEV da superfície de filmes de CNF a) submetido a compressão e b) não compressos b) e visão lateral de c) filme comprimido e d) não comprimido.

4.2 Compósitos Nanopaper/EP

A Tabela 3 resume as propriedades físicas e mecânicas da EP pura (0%CNF) curada com agente de cura alifático (Epikure 3274) e aromático (Epikure W) e seis tipos de compósitos obtidos de três tratamento de nanopaper. Quando separados em dois grupos (3274 e W), somente os compósitos CUTS 3274 e CNSE W diferiram significativamente da EP em termos de σ_T , com 52,9% e 39,1% respectivamente. Para a propriedade E_T , não houve diferença significativa ($p > 0,05$) entre os tratamento para os compósitos 3274 e controle (EP 3274). Entre os compósitos W, CCSE W e CNSE W diferiram significativamente do controle (EP W), ambos com ~90,2% de incremento no E_T , sem diferença significativa entre eles. Para a propriedade física densidade (ρ), somente CNSE 3274 e CCSE W diferiram significativamente entre se, embora nenhum compósito tenha diferença significativa dos respectivos controles (EP -3274 e W). Quanto a fração CNF, essa teve grande variação entre os tipo de compósitos, sendo a diferença entre a maior fração e a menor na ordem de 4 vezes, o que compromete comparações entre os tratamentos em termos de reforço.

É esperado que compósitos com maior carregamento de CNF obtenham melhores propriedades mecânicas (MOON et al., 2011; NAKAGAITO et al., 2009; ANSARI et al., 2014), sendo essa afirmativa mais válida para modulo de elasticidade (NAKAGAITO E YANO, 2008). Tal expectativa não foi confirmada neste trabalho. Observa-se que no

tratamento CUTS 3274, mesmo com o menor carregamento de CNF, obteve o maior incremento em σ_T . Tal como estudado por Favier et al. (1997), também entendemos que a rede de CNF formada na matriz de EP tenham grande efeito sobre as propriedades finais do compósito. Devido ao compósito CUTS 3274 ser curado em temperatura ambiente, isso significa que seu T_g° será próximo a 25°C. Os testes mecânicos são realizados nesta faixa de temperatura. Sabendo que o reforço de CNF é mais eficiente próximo ao T_g° da matriz como indicado por diversos autores (FAVIER et al., 1997; HUSSAIN et al. 2006), isso explica porque com o menor carregamento CUTS 3274 obteve o maior incremento de σ_T em relação ao seu respectivo controle. Outro ponto que contribuiu para seu maior incremento é que o nanopaper que deu origem (FUTS) possui a maior porosidade entre os três tratamentos o que provavelmente contribuiu para uma melhor incorporação do mesmo na matriz de EP – 3274. As performances do compósito estão estreitamente relacionadas à incorporação do reforço na matriz (SIQUEIRA et al., 2010; MOON et al., 2011). Portanto, o compósito CUTS W deveria ter demonstrado eficiência semelhante ao obtido por CUTS 3274. Tal performance não ocorreu possivelmente devido ao seu processo de cura que contribuiu para a perda de EP – W pelo nanopaper FUTS, deixando poros vazios que funcionam como pontos de fraqueza que contribuem para a menor performance mecânica. Tal fato é evidenciado por sua baixa densidade quando comparado aos compósitos do mesmo grupo (EP – W). Essa menor densidade pode indicar presença de poros na estrutura do compósito.

Tabela 3. Médias das propriedades físicas e mecânicas dos compósitos de EP/Nanopaper desenvolvidos.

Compósito	σ_T (MPa)	E_T (GPa)	ρ (Kg/m ³)	CNF (%)	$\sigma_T(\sigma/\rho)**$	ET (E/ ρ)**
EP - 3274	44,2 ($\pm 5,9$) ^a	2,3 ($\pm 0,3$) ^a	1112,2 ($\pm 96,0$) ^{ab}	0	40,3 ^{ab}	1,8 ^a
CCSE 3274	49,0 ($\pm 13,0$) ^a	2,8 ($\pm 0,8$) ^a	958,7 ($\pm 29,6$) ^{ab}	20,5 ($\pm 2,5$) ^b	37,6 ^{ab}	2,8 ^{ab}
CNSE 3274	39,3 ($\pm 8,3$) ^a	2,2 ($\pm 0,6$) ^a	904,7 ($\pm 133,7$) ^a	11,1 ($\pm 3,6$) ^a	64,2 ^{abc}	4,5 ^{bc}
CUTS 3274	67,6 ($\pm 2,6$) ^b	2,9 ($\pm 0,3$) ^{ab}	1106,8 ($\pm 90,1$) ^{ab}	9,5 ($\pm 1,0$) ^a	98,5 ^c	6,2 ^c
EP - W	76,0 ($\pm 2,6$) ^b	4,1 ($\pm 1,1$) ^b	1113,0 ($\pm 226,0$) ^{ab}	0	71,3 ^{bc}	3,2 ^{ab}
CCSE W	80,0 ($\pm 5,6$) ^b	7,8 ($\pm 0,8$) ^c	1200,5 ($\pm 297,3$) ^b	51,5 ($\pm 8,2$) ^d	35,1 ^a	3,0 ^{ab}
CNSE W	105,7 ($\pm 7,9$) ^c	7,9 ($\pm 1,0$) ^c	1121,9 ($\pm 116,2$) ^{ab}	34,7 ($\pm 4,4$) ^c	68,7 ^{abc}	4,4 ^{bc}
CUTS W	77,9 ($\pm 5,8$) ^b	3,4 ($\pm 0,5$) ^{ab}	952,3 ($\pm 148,9$) ^{ab}	11,2 ($\pm 2,8$) ^a	191,2 ^d	6,2 ^c

Obs: Valores seguidos de mesma letra não são significativamente diferentes pelo teste TUKEY a 5% de probabilidade de erro.

* σ_T - resistência a tração; E_T - módulo de elasticidade na tração; ρ - densidade; CNF (%) - fração volume de celulose nanofibrilada no compósito final (m³/m³)

**Propriedades mecânicas específicas (σ_T/ρ ; E_T/ρ) normalizadas para 25% CNF.

A Figura 12 apresenta o incremento (%) nas propriedades mecânicas dos compósitos devido à introdução dos três tipos de nanopaper. Como pode ser observado tanto em Figura 12 a) quanto em Figura 12 b), os dados não normalizados apresentaram incremento médio muito variados e até mesmo negativos como o observado para σ_T pela introdução de nanopaper FNSE (CNSE3274) e para E_T nanopaper FUTS (CUTSW). Essa variação foi

esperada visto que durante o processo de preparo e cura dos compósito não foi possível o controle da fração CNF. Após imersão nas soluções de EP+agente de cura (tabela 1) os compósitos não curados eram suspensos em linhas de nylon dentro da estufa a 80°C. Neste processo, a resina fica menos viscosa inicialmente e deixa os poros dos nanopaper e escorrem para a extremidade inferior. Quando a cura se inicia e a viscosidade da EP volta a aumentar, o processo de escorrimento diminui e para quando a cura está completa. Por isso, compósitos curados com Epikure W, que requer alta temperatura de cura, são mais susceptíveis a perda de resina dos poros do nanopaper durante o processo de cura, influenciando na fração de CNF do compósito. Esse problema é menos evidente para compósitos 3274 visto que EP – 3274 tem temperatura de próxima a temperatura ambiente e quando os compósitos 3274 eram suspenso na estufa a 35°C a EP -3274 já estava em processo de cura a pelo menos 12 horas, mais viscosa e menos propensa a deixar o compósito. A temperatura de 35°C não foi alta o suficiente para reduzir a viscosidade da EP 3274 ao ponto dela escorrer do compósito. Isso contribuiu para uma menor perda de resina, menos poros vazios e possivelmente para a maior incremento em CUTS 3274.

Visto que diversos autores indicaram que as propriedades mecânicas do compósitos são proporcionais ao carregamento de CNF (MOON et al., 2011; SIQUEIRA et al. 2010; NAKAGAITO et al., 2009; ANSARI et al., 2014), normalizamos os dados para 25% CNF para facilitar comparações, tal como realizado por Lee et al. (2014).

Para os dados normalizados, pode-se observar que há uma tendência de incremento, sendo os tratamentos com nanopaper FCSE os que ofereceram o menor incremento com valores negativos para σ_T e E_T do compósito CCSE W. Os compósitos preparados com FUTS apresentaram os maiores incrementos, sendo esses de ~150% para σ_T em ambos compósitos CUTS W e 3274 e de até ~245% para E_T do compósito CUTS. Os resultados normalizados condizem mais com o observado na literatura. Para 30% CNF, Ansari et al. (2014) obteve σ_T de 130MPa e E_T de 8,3GPa, próximo ao resultados encontrados para 25% CNF em CUTS 3274 e W (98,5 MPa e 6,2 GPa; 191 MPa e 6,2 GPa). Lee et al. (2012) obtiveram MOE e MOR de ~8 GPa e ~100 MPa, respectivamente, para um volume de nanofibrilas de 60%, também próximo ao obtido neste trabalho com concentrações menores de CNF.

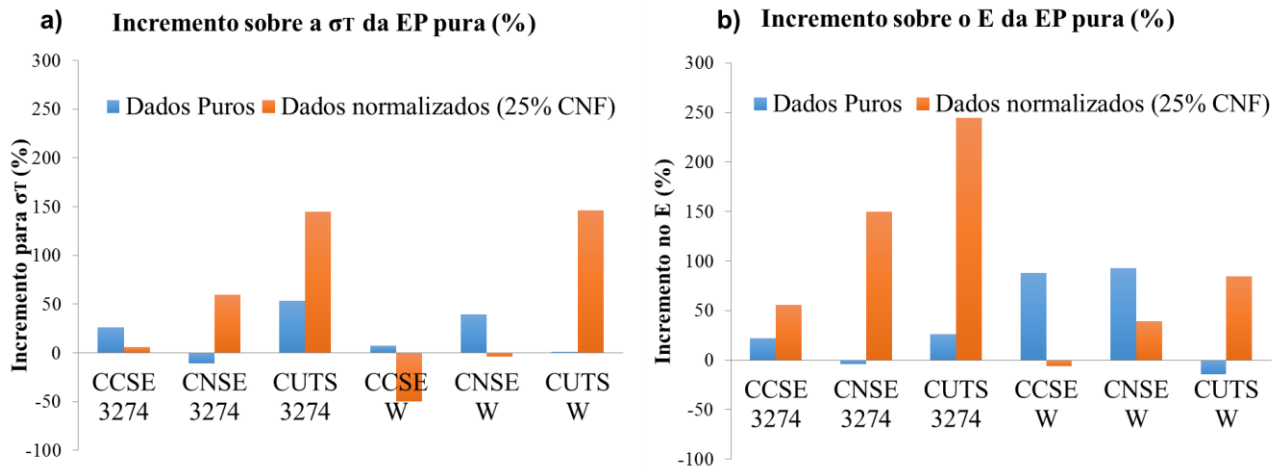


Figura 12. Incremento em resistência a a) tração (σ_T) e b) módulo de elasticidade expresso em (%), sendo as propriedades da EP 3274 e EP W a base de comparação. Dados puros – dados experimentais com CNF% variando de ~9% a ~52%; Dados normalizados – dados experimentais normalizado para 25 % de CNF.

A Figura 13 mostra a região de fratura dos compósitos CCSE W e CUTS W. Devido a limitações técnicas, não foi possível obter imagens dos demais compósitos. Porém, os padrões encontrados para incremento em tração e módulo de elasticidade (Tabela 3; Figura 11) indicam a possibilidade de extrapolar os resultados observados em imagens MEV da Figura 13 para os demais compósitos produzidos, considerando-a, portanto, representativa do experimento como um todo. A Figura 13 a) e b) apresentam a fratura do compósito CUTS W em x1000 e x5000 de magnitude, respectivamente. Fica claro a presença do nanopaper FCSE e NFCs, indicando um incorporação pobre do mesmo na matriz. Supõem-se que o mesmo tenha ocorrido para o compósito CCSE 3274 devido a sua baixa performance mecânica. A má incorporação do nanopaper contribui para a diferença não significativa da performance mecânica dos compósitos CCSE 3274 e W quando comparados aos seus respectivos controles (EP – 3274 e EP – W). Ao observar a Figura c) e d), nota-se que há uma incorporação eficiente do reforço (FUTS) pela matriz (EP – W). Devido ao incremento em σ_T para CUTS 3274 ter sido o maior (dados não normalizados), supõe-se que a Figura 13 c) e d) sejam representativas para esse tratamento também. A completa incorporação do reforço, reduz os pontos de fraqueza e contribuem para uma melhor distribuição de estresse sofrido pelo compósito, aumentando sua performance mecânica.

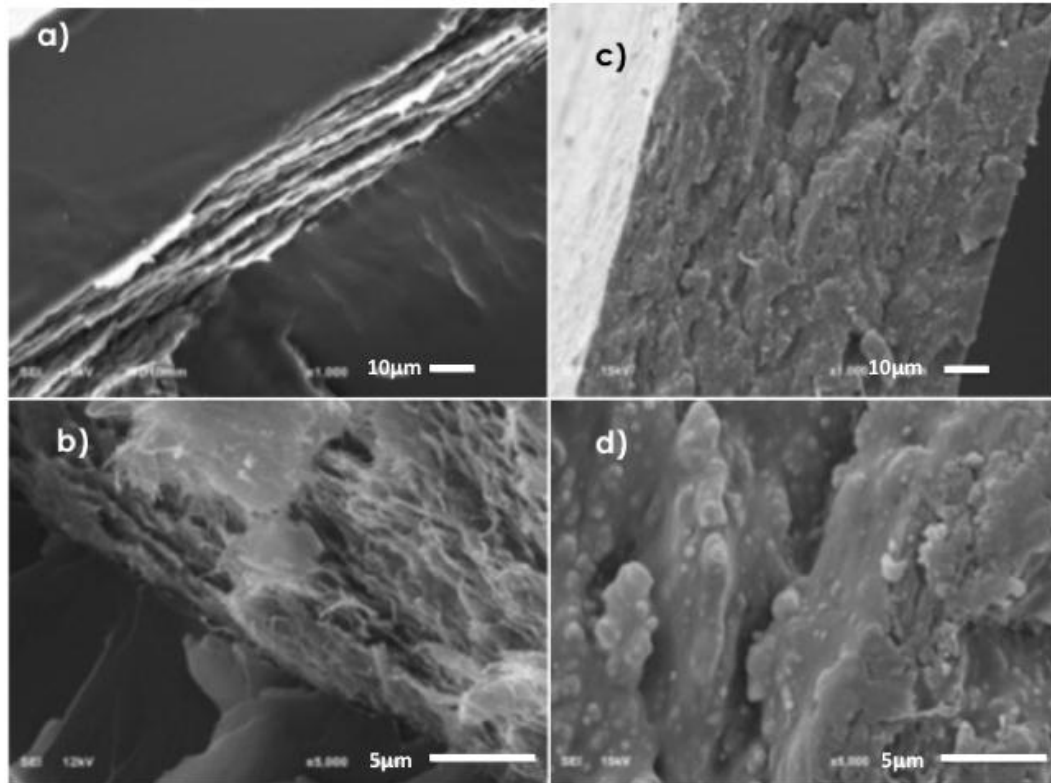


Figura 13. Visão da região da fratura de compósito CCSE W com (a) x1000 e (b) x5000 de magnitude, e compósito CUTS W em magnitude (c) x1000 e (d) x5000

4.3 Modelos Matemáticos

Os dados utilizados para a modelagem matemática estão contidos nas Tabelas 2 e 3. Também foram utilizados dados da literatura para a modelagem a partir de propriedades mecânicas da CNF. Foi utilizado o valor médio de 600MPa (0.2-1GPa) de resistência a tensão (σ_T) da celulose II (MOON et al., 2011) e o de 15GPa para o módulo de elasticidade (DIDDENS et al. 2008), similar aos estudos de Favier et al. (1997) e Ansari et al. (2014) para a previsão das propriedade mecânicas de compósitos Nanopaper/EP teóricos.

Para σ_T , os modelos se mostram mais eficientes para os dados experimentais obtidos para o nanopaper FCSE e FNSE como indicado nas Figura 14 a) e b). Para a previsão das propriedades mecânicas dos compósitos CUTS 3274 e W, os modelos ajustados com dados da literatura foram próximos aos dados apresentados na Tabela 3, sendo o RDM* o mais próximo. Isso se deve ao fato que quando se utiliza as propriedade mecânicas do nanopaper, as interações entre as fibras não são levadas em conta. Além disso, com o aumento da porosidade do nanopaper, suas propriedades mecânicas foram proporcionalmente reduzidas. Sendo assim, valores previstos a partir de nanopaper mais porosos dão origem a compósitos teóricos de propriedade mecânicas também reduzidas, o que não condiz com os resultados experimentais.

Para a modelagem feita a partir dos dados experimentais do reforço (barras laranja e cinza), observa-se um tendência de decréscimo do tratamento CCSE 3274 para o CUTS 3274 e do CCSE W para o CUTS W tanto para σ_T (Figura 14 a e b) quanto para E_T (figura 13 c e d). Isso porque com o aumento da porosidade do nanopaper, suas propriedades mecânicas foram proporcionalmente reduzidas (Tabela 2). Sendo assim, valores previstos a partir de

nanopaper mais porosos dão origem a compósitos teóricos de propriedade mecânicas também reduzidas, gerando grande diferença entre os resultados previstos e os do experimento (Tabela 3).

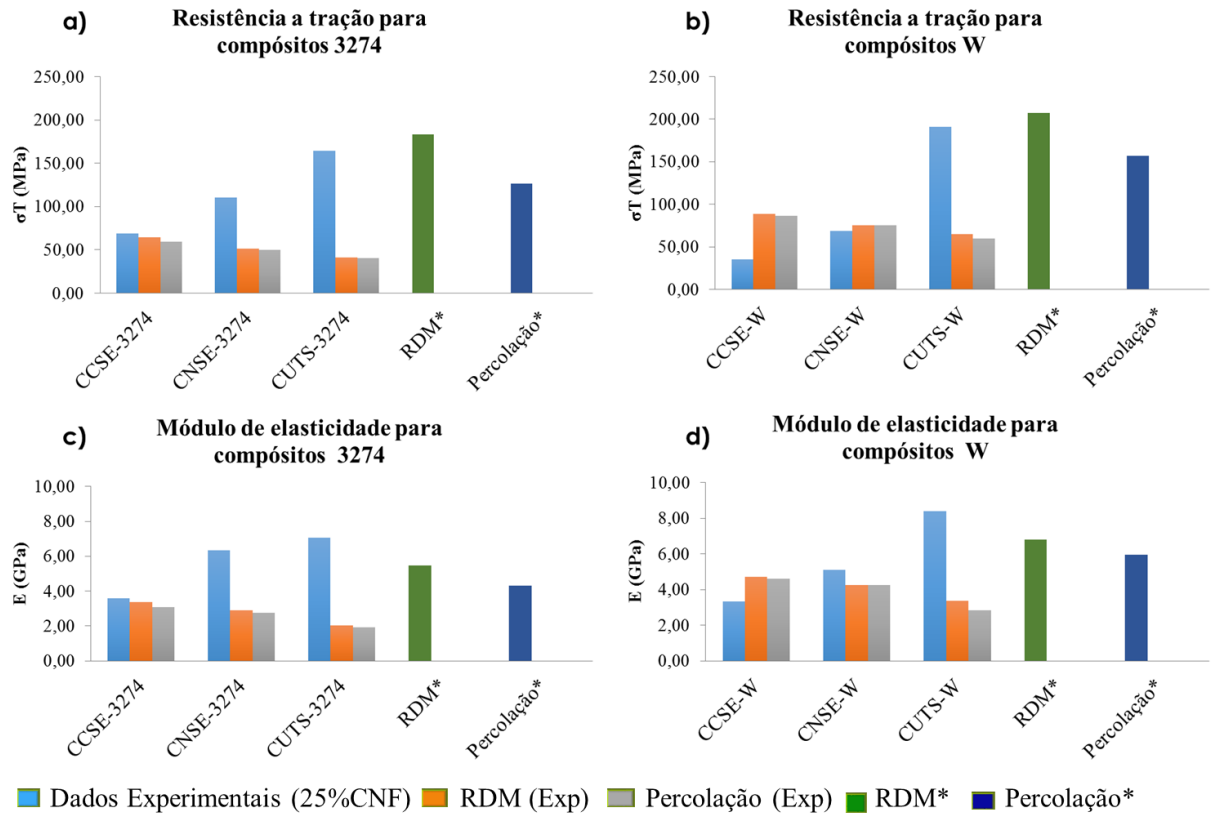


Figura 14. Comparação entre valores experimentais (normalizados para 25% de Celulose nanofibrilada - CNF) e os valores preditos através de modelos matemáticos (Regra da Mistura - RDM e Percolação).

*Dados da literatura (MOON et al, 2011; DIDDENS et al. 2008)

Ao utilizar σ_T e E_T da nanofibrila, considera-se também as inúmeras interconexões entre as fibrilas de celulose e o poder de transferência de estresse para fibrilas adjacentes que essas possuem, promovendo um aumento na performance do composto. Henriksson et al. (2008) indica que a resistência do nanopaper está relacionada a fratura do nanofibril. Sendo assim, ao utilizar as propriedades da nanofibrila, é provável que as propriedades mecânicas do compósito sejam previstas mais precisamente. Para este método de cálculo, observa-se que os modelos melhor preveem as propriedades mecânicas dos compósitos CUTS 3274 e W, que foram produzidos a partir do nanopaper FUTS (mais poroso e menos resistente a tração).

5 CONCLUSÃO

Foram produzidos com sucesso três tipos de nanopaper e seis tipos de compósitos. As propriedades mecânicas dos filmes são comprometidas a medida que se reduz sua densidade e aumenta sua porosidade. Porém, os compósitos produzidos a partir de nanopaper mais poroso deu origem ao compósito que obteve o maior incremento em σ_T (CUTS 3274). Após a normalização dos dados observa-se que nanopapers mais porosos são mais eficientes como

reforço em compósito. Os modelos matemáticos não foram eficientes em prever as propriedades mecânicas dos compósitos. Resultados mais próximos aos obtidos experimentalmente foram encontrados quando as propriedades mecânicas da CNF foram utilizadas para o modelo RDM. Tanto para os resultados experimentais quanto aos previstos, observa-se que a porosidade do nanopaper é mais importante que suas propriedades mecânicas para a melhor performance do compósito.

6 REFERÊNCIAS

AFFDL, J. C.; KARDOS, J. L. The Halpin-Tsai equations: a review. **Polymer Engineering & Science**, v. 16, n. 5, p. 344-352, 1976.

AKBARI, R., BEHESHTY, M.H., SHERVIN, M. Toughening of dicyandiamide-cured DGEBA based epoxy resins by CTBN liquid rubber. Iran. **Polym. J.** V. 22, p. 313–324, 2013.

ALEMDAR, A. AND M. SAIN, Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues - Wheat straw and soy hulls. **Bioresource Technology.** V. 99, n. 6, p. 1664-1671, 2008.

ANSARI, F., GALLAND, S., JOHANSSON, M., PLUMMER, C. J.G., AND BERGLUND, L. A. Cellulose nanofiber network for moisture stable, strong and ductile biocomposites and increased epoxy curing rate. **Composites: Part A** V. 63 p. 35–44, 2014.

ARAKI, J.; WADA, M.; KUGA, S.; OKANO, T. Low properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. **Colloids Surf. A**, V. 142, p. 75-82, 1998.

AZIZI SAMIR, M. A. S., ALLOIN, F., & DUFRESNE, A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. **Biomacromolecules**, V. 6, n. 2, p. 612-626, 2005.

AZIZ, MARIAM EMAD. **A study on the effect of hardener on the mechanical properties of epoxy resin.** 2010. Tese de Doutorado. University of Technology, Iran.

BASUMATARY, K.K., MOHANTA, N., E ACHARYA, S.K. Effect of fiber loading on the abrasive wear behavior of *Ipomoea carnea* reinforced epoxy composite. **Int J Plast Technol** V. 18, n. 1, p. 64–74, 2014. DOI 10.1007/s12588-014-9065-0

BECK-CANDANEDO, S.; ROMAN, M.; GRAY, D. Effect of conditions on the properties behavior of wood cellulose nanocrystals suspensions. **Biomacromolecules** v. 6, p.1048-1054, 2005.

BLEDZKI, A.K., E GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Prog. Polym. Sci.** V. 24, p. 221–274, 1999.

BLEDZKI A.K., IZBICKA J, GASSAN J. Kunststoffe-Umwelt-Recycling. **Stettin, Poland**, p. 27–29, 1995.

BERGLUND, L. A., AND PEIJS, T. Cellulose biocomposites – from bulk moldings to nanostructured systems. **MRS BULLETIN**, V. 35, p. 201-207, 2010.

BOYLE, M.A., MARTIN, C.J., E NEUNER, J.D. Epoxy Resins, *Composites*, **ASM Handbook**, ASM International, V. 21, p 78–89, 2001.

BROWN, R. M. J. The Biosynthesis of Cellulose. *Macromol. Sci.*, **Part A: Pure Appl. Chem.** A v. 33, p. 1345–1373, 1996.

BRUCE, D.M., R.N. HOBSON, J.W. FARRENT, E D.G. HEPWORTH, *High-performance composites from low-cost plant primary cell walls*. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**. V. 36, n. 11, p. 1486-1493, 2005.

DE SOUZA LIMA, M. M., E BORSALI, R. Rodlike cellulose microcrystals: structure, properties, and applications. *Macromolecular Rapid Communications*, v. 25, n. 7, p. 771-787, 2004.

DIDDENS I, MURPHY B, KRISCH M, MULLER M. Anisotropic elastic properties of cellulose measured using inelastic X-ray scattering. **Macromolecules** V.41, p. 9755–9, 2008.

DOAN, T., BRODOWSKY, H., E MÄDER, E. Jute/epoxy composites: Surface properties and interfacial adhesion. **Composites Science and Technology** v. 72, p. 1160–1166, 2012.

HENKEL TECHNICAL BULLETIN “Epoxy Resin Curing Agents, Comparative Performance Properties,” (1998).

FAVIER, V., CANOVA, G.R., SHRIVASTAVA, S.C., E CAVAILLÉ, J.Y. Mechanical Percolation in cellulose whisker nanocomposites. **POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE**, Vol. 37, No. 10, 1997.

GARDNER, J.D., OPORTO, G.S., MILLS, R. E SAMIR, M.A.S.A. Adhesion and surface issues in cellulose and nanocellulose. **Journal of Adhesion Science and Technology** v. 22, p. 545–567, 2008.

GOODMAN, S.H. Handbook of Thermoset Plastics, **Noyes**, p 133–182 ,1986.

GRUNERT, M. E W.T. Winter, Nanocomposites of cellulose acetate butyrate reinforced with cellulose nanocrystals. **Journal of Polymers and the Environment**. V. 10, n. 1-2, p. 27-30, 2002.

HALPIN JC, KARDOS JL. The Halpin–Tsai equations: a review. **Polym Eng Sci**; v. 16, n. 5, p. 344–52, 1976

HAMAD A. E AL-TURAIIF, A., Relationship between tensile properties and film formation kinetics of epoxy resin reinforced with nanofibrillated cellulose. **Progress in Organic Coatings** v. 76, p. 477–481, 2013.

HANLEY, S.J., J. GIASSON, J.F. REVOL, E D.G. GRAY, Atomic Force Microscopy of Cellulose Microfibrils - Comparison with Transmission Electron-Microscopy. **Polymer**. V. 33, n. 21, p. 4639-4642, 1992.

HERRICK, F.W.; CASEBIER, R.L.; HAMILTON, J.K.; SANDBERG, K.R. Microfibrillated cellulose: Morphology and accessibility. **J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.** V. 37, p. 797-813, 1983.

HENRIKSSON, M.; HENRIKSSON, G.; BERGLUND, L.A.; LINDSTROM, T. An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. **Europ. Polym. J.** V. 43, p. 3434-3441, 2007.

HUSSAIN, F., HOJJATI, M., OKAMOTO, M., E GORGA, R.E. Review article: Polymer-matrix nanocomposite, processing, manufacturing, and application: an overview. *Journal of COMPOSITE MATERIALS*, Vol. 40, No. 17, 2006.

IWAMOTO, S., KAI, W., ISOGAI, A., E IWATA, T. Elastic modulus of single cellulose microfibrils from tunicate measured by atomic force microscopy. **Biomacromolecules**, v. 10, n. 9, p. 2571-2576, 2009.

ISHIKAWA, A., OKANO, T., E SUGIYAMA, J. Fine structure and tensile properties of ramie fibres in the crystalline form of cellulose I, II, III I and IV I. **Polymer**, v. 38, n. 2, p. 463-468, 1997.

JANARDHANAN, S., E SAIN, M. (2011). Isolation of cellulose nanofibers: effect of biotreatment on hydrogen bonding network in wood fibers. **International Journal of Polymer Science**. V. 2011, Article ID 279610, 6 páginas <http://dx.doi.org/10.1155/2011/279610>(2011).

JAYAMANI, E., HAMDAN, S., E RAHMAN, MD. R. Synthesis and characterization of epoxy resin reinforced with luffa fiber composites for sound absorption. **Applied Mechanics and Materials** V. 624, p 36-41, 2014.

JEAN, P.P., ROBERTO, J.J.W. Epoxy Polymers, New Materials & Innovations, Wiley-VCH: **Weinheim**, 2010.

KHALIL, H. A., BHAT, I. U. H., JAWAID, M., ZAIDON, A., HERMAWAN, D., E HADI, Y. S. Bamboo fibre reinforced biocomposites: A review. **Materials & Design**, v. 42, p. 353-368, 2012.

KLEMM, D., HEUBLEIN, B., FINK, H. P., E BOHN, A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358-3393, 2005.

KUO, P., YAN, N., SAIN, M. Influence of cellulose nanofibers on the curing behavior of epoxy/amine systems. **Eur Polym J**; v. 49, p. 12, p. 3778–87, 2013.

LEE, H. E NEVILLE, K.; "Handbook of Epoxy Resins", McGraw-Hill, Inc. **New York**, cap.7, págs.1-10; cap.4, p.19; cap.7, pag.9 e 2 (1967).

LEE, K.Y., AITOMÄKI, Y., BERGLUND, L.A., OKSMAN, K. E BISMARCK, A. On the

use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix composites. **Composites Science and Technology** v. 105, p. 15–27, 2014.

LIAO, H., WU, Y., WU, M., ZHAN, X., E LIU, H. Aligned electrospun cellulose fibers reinforced epoxy resin composite films with high visible light transmittance. **Cellulose**, v. 19, n. 1, p. 111-119, 2012.

LU J., ASKELAND P., DRZAL L.T. Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications; **Polymer** v. 49, p. 1285-1297, 2008.

MARGOLIS, J.M. - "Advanced Thermoset Composites - Industrial and Commercial Applications", Van Nostrand Reinhold Company, **Nova Iorque**, 1985.

MASOODI, R., EL-HAJJAR, R.F., PILLAI, K.M., E SABO, R.. Mechanical characterization of cellulose nanofiber and bio-based epoxy composite. **Materials and Design** v. 36, p. 570–576, 2012.

MAY, C. A.; ed., *Epoxy Resins Chemistry and Technology*, 2nd ed., Marcel Dekker, Inc.: **New York**, 1988.

MCGARRY, F. J. In *Polymer Toughening*, Arends, C. B., ed., Marcel Dekker, Inc.: New York, pp 175-188, 1996.

MIKA, T. F. E BAUER, R. S. “Curing Agents and Modifiers” in *Epoxy Resins Chemistry and Technology*, May, C. A., 2 nd ed., Marcel Dekker, Inc., **New York**, p. 465-480, 1988.

MOHAN, P. A critical review. The modification, properties, and applications of epoxy resins. **Polym. Plast. Technol. Eng.**, v. 52, p. 107–125, 2012.

MOON R. J., MARTINI A., NAIRN J., SIMONSENF J. E YOUNGBLOOD J., Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites; **Chem. Soc. Rev.**, v. 40, p. 3941–3994, 2011.

NAKAGAITO, A. N., NOGI, M. E YANO, H. Displays from Transparent Films of Natural Nanofibers. **MRS Bull.** V. 35, p. 214–218, 2010.

NAKAGAITO, A.N. E YANO, H. The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites. **Appl. Phys. A** v. 78, p. 547–552, 2004.

NAKAGAITO, A.N.; YANO, H. Novel high-strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nano-order-unit web-like network structure. *Appl. Phys. A-Mat. Sci. Process.* V. 80, p.155-159, 2005.

NISHIYAMA, Y., SUGIYAMA, J., CHANZY, H., E LANGAN, P. Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose I α from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. **Journal of the American Chemical Society**, v.125, n. 47, p. 14300-14306, 2003.

OMRANI, A., SIMON, L. C., ROSTAMI, A. A., Influences of cellulose nanofiber on the epoxy network formation. **Materials Science and Engineering A** v. 490, p. 131–137, 2008.

PALUVAI, N.R., MOHANTY, S., E NAYAK, S.K. Synthesis and Modifications of Epoxy Resins and Their Composites: A Review, **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 53: p. 1723–1758, 2014.

PETRIE, E.M. Epoxy Adhesive Formulations, McGraw-Hill: **New York**, 2006.

POSTEK, M.T., VLADAR, A., DAGATA, J., FARKAS, N., MING, B., WAGNER, R., RAMAN, A., MOON, R. J., SABO, R., WEGNER, T. H., E BEECHER, J. MEAS. Development of the metrology and imaging of cellulose nanocrystals. **Sci. Technol., Measurement Science and Technology**, V. 22, N. 2, 024005, 2011.

OUALI, N., CAVAILLÉ, J. Y., E PEREZ, J. Elastic, viscoelastic and plastic behavior of multiphase polymer blends. **Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications(UK)**, v. 16, n.1, p. 55-60, 1991.

RAMOS, V.D., COSTA, H.M., SOARES, V.L.P.; NASCIMENTO, R.S.V. Modification of epoxy resin, a comparison of different types of elastomer. **Polym. Test**. V. 24, p. 387–394, 2005.

RETEGI, A., ALGAR, I., MARTIN, L., ALTUNA, F., STEFANI, P., ZULUAGA, R., ... E MONDRAGON, I. Sustainable optically transparent composites based on epoxidized soybean oil (ESO) matrix and high contents of bacterial cellulose (BC). **Cellulose**, v.19, n. 1, p. 103-109, 2012.

RONG, M. Z., ZHANG, M. Q., LIU, Y., YANG, G. C., E ZENG, H. M. The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites. **Composites Science and Technology**, v. 61, n. 10, p. 1437-1447, 2001.

RUIZ, M.M., CAVAILLÉ, J.Y., DUFRESNE, A., GÉRARD, J.F., E GRAILLAT, C. Processing and characterization of new thermoset nanocomposites based on cellulose whiskers. **Composite Interfaces**, V. 7, N. 2, p. 117–131, 2000.

RUIZ, M.M., CAVAILLÉ, J.Y., DUFRESNE, A., GRAILLAT, C., E GÉRARD, J.F. New waterborne epoxy coatings based on cellulose nanofillers. **Macromol. Symp**. V. 169, p. 211-222, 2001.

SAHEB, D.N., E JOG, J.P. Natural fiber polymer composites: A review. **Advances in Polymer Technology**, V. 18, N. 4, p. 351–363, 1999.

SAXENA, I.M.; BROWN, R.M.J. Cellulose Biosynthesis: Current views and evolving Concepts. **Ann. Bot**. V. 96, p. 9-21, 2005.

SHIBATA, M. Bio-nanocomposites using bio-based epoxy resins. **Oxford University Press**, 2011. DOI: 10.1093/acprof:oso/9780199581924.03.0013.

SIQUEIRA, G., BRAS, JULIEN., E DUFRESNE, A. Cellulosic Bionanocomposites: A review of preparation, properties and application. **Polymers**, v. 2, p. 728-765, 2010; doi:10.3390/polym2040728

SHIMAZAKI, Y., MIYAZAKI, Y., TAKEZAWA, Y., NOGI, M., ABE, K., IFUKU, K., AND YANO, H. Excellent Thermal Conductivity of Transparent Cellulose Nanofiber/Epoxy Resin Nanocomposites. **Biomacromolecules**, v. 8, p. 2976-2978, 2007.

SJÖSTRÖM, E. Wood Chemistry Fundamentals and Applications; Academic Press: New York, NY, USA, 1981.

SHIH, YF. Mechanical and thermal properties of waste water bamboo husk fibre reinforced epoxy composites. **Mat Sci Eng A Struct**; v. 445–446, p. 289–295, 2007.

SPRENGER, S. Epoxy resin composites with surface-modified silicon dioxide nanoparticles: A review. **J. APPL. POLYM. SCI.** V. 130; p. 1421-1428, 2013.

TAN, S. G. E CHOW W. S. Biobased Epoxidized Vegetable Oils and Its Greener Epoxy Blends: A Review. **Polymer-Plastics Technology and Engineering** V. 49, n.15, 2010.

TAKAYANAGI, M., UEMURA, S., E MINAMI, S. APPLICATION of equivalent model method to dynamic rheo-optical properties of crystalline polymer. In *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*. V. 5, N. 1, p. 113-122. Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 1964.

TANG, L. E WEDER, C. Cellulose whisker/epoxy resin nanocomposites. Applied materials and interfaces, VOL. 2 • NO. 4 • 1073–1080(2010)

TATOR, K.B. Organic Coatings and Linings, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, ASM Handbook, **ASM International**, V 13A, p 825–829, 2003.

TERECH, P., L. Chazeau, and J.Y. Cavaille, A small-angle scattering study of cellulose whiskers in aqueous suspensions. **Macromolecules**. V. 32, n. 6, p. 1872-1875, 1999.

TURBAK, A.F.; SNYDER, F.W.; SANDBERG, K.R. Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: Properties, uses, and commercial potential. **J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.** V. 37, p. 815-827, 1983.

XU, S. GIROUARD, N., SCHENERMAN, G., SHORNER, M.L., E MEREDITH, J.C. Mechanical and thermal properties of waterborne epoxy composites containing cellulose nanocrystals. **Polymer** V. 54, n. 24, p. 6589–6598, 2013.

YANO, H., SUGIYAMA, J., NAKAGAITO, A.N., NOGI, M., MATSUURA, T., HIKITA, M., E HANDA, K. Optically Transparent Composites Reinforced with Networks of Bacterial Nanofibers. **Adv. Mater.** V. 17, N. 2, 2005. DOI: 10.1002/adma.200400597

WU, N.C., **Development of Flexible and Optically Transparent Composite Film with Wheat Straw Nanofibres.**, in Faculty of Forestry. 2010, University of Toronto: Toronto,

Canada. p. 110.

ZIMMERMANN, T.; POHLER, E.; GEIGER, T. Cellulose fibrils for polymer reinforcement. **Adv. Eng. Mat.** V. 6, p. 754-761, 2004.