

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2017/07.20.20.04-TDI

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HÍBRIDOS CELULÓSICOS MODIFICADOS COM ÓXIDOS METÁLICOS HIDRATADOS PARA APLICAÇÃO COMO ADITIVOS EM ESPUMAS RÍGIDAS DE POLIURETANO

Ester Pinheiro dos Santos

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelas Dras. Maria do Carmo de Andrade Nono, e Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva, aprovada em 23 de junho de 2017.

URL do documento original: <http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3PAKJLH>

> INPE São José dos Campos 2017

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE Gabinete do Diretor (GB) Serviço de Informação e Documentação (SID) Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970 São José dos Campos - SP - Brasil Tel.:(012) 3208-6923/6921 E-mail: pubtc@inpe.br

COMISSÃO DO CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELECTUAL DO INPE (DE/DIR-544):

Presidente:

Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação (CPG)

Membros:

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

Dr. André de Castro Milone - Coordenação de Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dra. Carina de Barros Melo - Coordenação de Laboratórios Associados (CTE)

Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação de Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr. Hermann Johann Heinrich Kux - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Dr. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Silvia Castro Marcelino - Serviço de Informação e Documentação (SID) BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon

Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID) EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Marcelo de Castro Pazos - Serviço de Informação e Documentação (SID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SID)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2017/07.20.20.04-TDI

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HÍBRIDOS CELULÓSICOS MODIFICADOS COM ÓXIDOS METÁLICOS HIDRATADOS PARA APLICAÇÃO COMO ADITIVOS EM ESPUMAS RÍGIDAS DE POLIURETANO

Ester Pinheiro dos Santos

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelas Dras. Maria do Carmo de Andrade Nono, e Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva, aprovada em 23 de junho de 2017.

URL do documento original: <http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3PAKJLH>

> INPE São José dos Campos 2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Santos, Ester Pinheiro dos.

Sa59s

Síntese e caracterização de híbridos celulósicos modificados com óxidos metálicos hidratados para aplicação como aditivos em espumas rígidas de poliuretano / Ester Pinheiro dos Santos. – São José dos Campos : INPE, 2017.

xxxiv + 212 p.; (sid.inpe.br/mtc-m21b/2017/07.20.20.04-TDI)

Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2017.

Orientadoras : Dras. Maria do Carmo de Andrade Nono, e Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva.

1. Celulose. 2. Óxidos metálicos hidratados. 3. Híbridos orgânico-inorgânico. 4. Poliuretano. 5. Compósitos. I.Título.

 ${\rm CDU}~661.728.7{:}661.8$



Esta obra foi licenciada sob uma Licença Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada.

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License.

Aluno (a): Ester Pinheiro dos Santos

Título: "SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HÍBRIDOS CELULÓSICOS MODIFICADOS COM ÓXIDOS METÁLICOS HIDRATADOS PARA APLICAÇÃO COMO ADITIVOS EM ESPUMAS RÍGIDAS DE POLIURETANO"

Aprovado (a) pela Banca Examinadora em cumprimento ao requisito exigido para obtenção do Título de **Doutor(a)** em

ETE/Ciência e Tecnologia de Materials e Sensores

Presidente / Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dra. Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva

Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono

Orientador(a) / USP/EEL / Lorena - SP

Dr. João Paulo Barros Machado

Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

Dr. Turibio Gomes Soares Neto

Membro da Banca / INPE / Cachoeira Paulista - SP

Dr. Luiz Claudio Pardini

Convidado(a) / AMR/IAE/DCTA / São José dos Campos - SP

Dr. Antonio Carlos Ancelotti Junior

Convidado(a) / UNIFEI/NTC / Itajubá - MG

Este trabalho foi aprovado por:

() maioria simples

(X) unanimidade

Dedicatória A você, pai: toda minha dedicação para mais uma vitória. (in memoriam) A você, mãe, nossa conquista. A meu eterno amor, Alexandre.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela força, sabedoria, discernimento e por todas as realizações conquistadas durante esta caminhada.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, pelo auxílio financeiro.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, INPE, pelo programa de pós-graduação e à infraestrutura disponibilizada pelo Laboratório Associados de Sensores Materiais, LAS.

À Escola de Engenharia de Lorena, EEL/USP, na qual construí grande parte da minha formação, por toda a infraestrutura, financiamento e empenho dos professores e funcionários envolvidos de todas as formas possíveis durante minha estada.

À Empresa Dow Brasil e seus integrantes Vinícius e Glória, pelo fornecimento dos reagentes, atenção e auxílio concedidos para a síntese dos compósitos.

À Prof.^a Dr.^a Maria do Carmo Nono de Andrade pela orientação, disciplinas ministradas e pela experiência profissional concedida durante a execução deste trabalho.

À Prof.^a Dr.^a Maria Lucia Caetano Pinto da Silva pela orientação, disposição, amizade, incentivo e por sempre acreditar na minha capacidade e dedicação para o desenvolvimento desta tese.

Ao Prof. Dr. Amilton Martins dos Santos por permitir a realização das análises de calorimetria exploratória diferencial e aos integrantes de seu laboratório, Rodolfo e Maria Luiza, pela colaboração.

Ao Prof. Dr. Carlos Antônio Reis Pereira Baptista por disponibilizar a infraestrutura necessária para a realização dos ensaios de compressão.

À Prof.^a Dr.^a Neidenei Gomes Ferreira por me contagiar com todo o seu conhecimento sobre Física de Superfície, pelos conselhos e amparo nos momentos críticos.

Ao Prof. Dr. Antônio Fernando Beloto por todos conselhos, empenho e disposição em me ajudar a compreender todos os trâmites do curso.

À Maria Lucia Brison pela atenção e solicitude na realização das análises de microscopia eletrônica de varredura.

Ao João Paulo Barros Machado pelo auxílio nas análises de difratometria de raios x.

À Bárbara Pereira pela atenção ao executar as análises de espectroscopia de infravermelho.

A minha mãe, Suzette, por ser a minha fortaleza que, com seu amor incondicional, me guiou em todas as minhas jornadas, estando presente em cada uma de nossas conquistas.

A meu esposo, Alexandre, pelo amor imensurável que compartilhamos há 15 anos, pela paciência e compreensão, especialmente, por ser o meu maior encorajador e espectador na concretização dos meus objetivos.

A todos os familiares que contribuíram por meio de orações, apoio e encorajamento para que pudesse superar as inúmeras atribulações dispersas durante esta jornada.

A meu grande amigo, Rafael, pela colaboração técnico-científica e apoio mas, principalmente, pela eterna amizade.

À Amanda Cassiano e ao Adriano Cavalca pela amizade que construímos nestes anos juntos.

Aos meus queridos Brandão e Otávio, não somente por toda ajuda disponibilizada no laboratório, mas também pela amizade e torcida para que obtivesse o título.

A todos os alunos de iniciação científica e estagiários Roberta, Nathália, Milena, Nicole, Izabela, Matheus, Júlia, Kaique e Thaísa, Renan e Ian e de pós-graduação Nícolas, Thaís e Neuana, que encontrei durante esta longa caminhada, obrigada pela colaboração, companheirismo e por todos os momentos que pudemos partilhar.

E a todos que não foram citados, porém emanaram todas as suas aspirações para que pudesse atingir meu objetivo, muito obrigada!

"Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas graças a Deus, não sou o que era antes." Marthin Luther King

RESUMO

O sinergismo de propriedades entre diferentes componentes em um único material torna-se cada vez mais atrativo, no que se refere à diversidade de aplicações assim como na utilização de subprodutos agroindustriais. Além disso, a busca por fontes renováveis aliada à elevada disponibilidade evidenciam as fibras lignocelulósicas como precursoras no desenvolvimento de novos materiais. Os híbridos orgânico-inorgânicos apresentamse promissores, podendo ser aplicados em vários setores, tais como catálise, adsorção e como aditivos em matrizes poliméricas para a produção de membranas e compósitos. A proposta deste trabalho é desenvolver e caracterizar híbridos, provenientes da combinação entre a celulose da folha de bananeira e os óxidos metálicos hidratados de nióbio (Nb2O5.nH2O), de alumínio (Al2O3.nH2O) e de zinco (ZnO.nH2O), visando a produção de espumas rígidas de poliuretano e verificar o efeito destes aditivos híbridos e seus precursores nas propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos. Inicialmente. as folhas de bananeira foram submetidas a diferentes tratamentos químicos, a fim de avaliar a modificação mais eficiente para o isolamento da celulose. Posteriormente, os híbridos foram sintetizados via precipitação convencional e um estudo de proporção foi realizado, com diferentes relações mássicas entre a celulose e os óxidos metálicos hidratados. O estabelecimento da melhor proporção de cada aditivo híbrido foi determinado por termogravimetria. Os híbridos escolhidos foram caracterizados por testes de absorção de água, DSC, FTIR, DRX, MEV/EDX e, em seguida, incorporados à matriz de poliuretano para a síntese das espumas rígidas. Os compósitos foram obtidos mediante a adição de 1 a 5 % m/m dos híbridos escolhidos, além dos respectivos precursores (celulose e óxidos metálicos hidratados), e caracterizados por TGA, DSC e ensaio de compressão. Os resultados de termogravimetria indicaram as proporções 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O, 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O e 97Celfb/3ZnO.nH₂O como as melhores relações celulose/óxido (híbridos). As curvas DSC exibiram o efeito da fração inorgânica na supressão de calor, evidenciando os híbridos 97Celfb/3Nb2O5.nH2O e 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O com propriedades em potencial para atuarem como retardantes de chamas. As análises de EDX confirmaram a incorporação dos metais na matriz celulósica, corroborando com os resultados de DRX e FTIR. Nos testes de absorção de água o híbrido 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O apresentou a maior redução no caráter hidrofílico, comparado à celulose isolada e aos demais híbridos, o que nos induz a esperar por um aditivo que proporcione aumento de adesão na interface fibra/matriz polimérica, resultando em melhores propriedades térmicas e mecânicas. Os resultados térmicos e mecânicos evidenciaram o híbrido 94Celfb/6Al2O3.nH2O como o melhor aditivo na formulação para o compósito PU + 1% m/m 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CELLULOSIC HYBRIDS MODIFIED WITH HYDROUS METALLIC OXIDES FOR APPLICATION AS ADDITIVES IN RIGID POLYURETHANE FOAMS

ABSTRACT

The synergism properties between different components in an unique material become increasingly attractive, as regards the variety of applications like the use of agro industrial by-products. Furthermore, the search for renewable sources combined with high availability evidence the lignocellulosic fibers as precursor in the development of new materials. Organic-inorganic hybrids have to be promising and can be applied in several sectors, such as catalysis, adsorption and as additives in polymer matrices in the production of membranes and composites. The purpose of this work is to develop and characterize hybrids derived from the combination between the cellulose of leaf banana's plant and hydrous metallic oxides of niobium (Nb₂O₅.nH₂O), aluminum (Al₂O₃.nH₂O) and zinc (ZnO.nH₂O), aiming at the production of rigid polyurethane foams and to verify the effect of these additives hybrid and their precursors on the thermal and mechanical properties of the composites. Initially, the banana leaves were submitted to different chemical treatments, in order to evaluate the most efficient modification for isolation of cellulose. After, the hybrids were synthesized through conventional precipitation and a proportion study was performed, with different mass relations between the cellulose and the hydrous metallic oxides. The establishment of the best proportion of each additive hybrid was determined by thermogravimetric analysis. The selected hybrids were characterized by water absorption tests, DSC, FTIR, DRX, MEV/EDX and then incorporated into the polyurethane matrix for the synthesis of rigid foams. The composites were obtained by adding 1 to 5 % m/m of the chosen hybrids, beyond to the respective precursors (cellulose and hydrous metallic oxides) and characterized by TGA, DSC and compression test. The results of thermogravimetric analysis indicated the proportions 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O, 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O and 97Celfb/3ZnO.nH₂O as the best cellulose/oxide ratios (hybrids). DSC curves exhibited the effect of oxides on heat suppression, evidencing the hybrids 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O and 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O with potential properties to act as flame retardants. EDX analyzes confirmed the incorporation of the metals in the cellulosic matrix, corroborating with the results of XRD and FTIR. In the tests of water absorption, the hybrid 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O presented the greatest reduction in hydrophilic character, compared to the isolated cellulose and the other hybrids, which induces us to wait for an additive that provides increased adhesion at the fiber/polymeric matrix interface, resulting in better thermal and mechanical properties. The thermal and mechanical results show the hybrid 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O as the best additive in the formulation for the composite PU + 1% m/m 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Classificação para as fibras naturais e sintéticas4
Figura 2.2 - Classificação geral para as fibras lignocelulósicas6
Figura 2.3 - Representação esquemática da estrutura de uma fibra vegetal7
Figura 2.4 - Estrutura da lignina11
Figura 2.5 - Principais unidades de fenóis substituídos presentes na lignina: (a) trans-p-
cumarílico, (b) trans-coferílico e (c) trans-sinapílico12
Figura 2.6 - Estrutura parcial da hemicelulose13
Figura 2.7 - Estrutura da celulose14
Figura 2.8 - Representação esquemática das interações (a) intramolecular e (b)
intermolecular na celulose15
Figura 2.9 - Estrutura supramolecular da celulose para as fibras vegetais16
Figura 2.10 - Transformação da celulose nativa em seus respectivos polimorfos17
Figura 2.11 - Reação global para o tratamento alcalino21
Figura 2.12 - Estrutura das fibras (a) sem tratamento e (b) com tratamento alcalino22
Figura 2.13 - Hidrólise básica da lignina
Figura 2.14 - Reações de acetilação: (a) com catalisador e (b) sem catalisador25
Figura 2.15 - Índice de safra da banana de 2006 a 201627
Figura 2.16 - Representação esquemática de uma bananeira
Figura 2.17 - Classificação dos compósitos em função do reforço45
Figura 2.18 - Reação global para a síntese de poliuretanos
Figura 4.1 - Fluxograma para o isolamento da celulose via tratamento ácido57
Figura 4.2 - Fluxograma para o isolamento da celulose via tratamento básico58
Figura 4.3 - Fluxograma para a síntese dos óxidos metálicos hidratados via precipitação
convencional (PC)59
Figura 4.4 - Fluxograma para a síntese dos híbridos orgânico-inorgânicos via
precipitação convencional (PC)61
Figura 4.5 - Esquema para a síntese do poliuretano62
Figura 4.6 - Esquema para a síntese dos compósitos de poliuretano com os aditivos da
formulação, sendo aditivo: Celfb, MyOz.nH2O ou (100-x)Celfb/xMyOz.nH2O63
Figura 4.7 - Esquema para identificação e corte para os blocos de compósitos64

Figura 4.8 - Esquema para amostragem dos compósitos
Figura 5.1 - Transformação macroscópica em função dos tratamentos químicos: (a)
folha de bananeira bruta, (b) celulose P1, (c) celulose P2 e (d) celulose P3, em
placas de Petri com 10 cm de diâmetro71
Figura 5.2 - Diferenças na remoção da lignina mediante (a) um ataque ácido e (b) dois
ataques ácido72
Figura 5.3 - Transformação macroscópica da folha de bananeira in natura: (a) folha de
bananeira bruta e seca e (b) celulose após dois ataques ácido (P2) pulverizada a 20
mesh, em placas de Petri com 10 cm de diâmetro72
Figura 5.4 - Óxido de zinco hidratado, ZnO.nH2O, em placa de Petri com 10 cm de
diâmetro73
Figura 5.5 - Aditivos híbridos escolhidos no estudo de proporção:
(a) 97Celfb/3 Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O, (b) 94Celfb/6Al ₂ O ₃ .nH ₂ O e (c) 97Celfb/3ZnO.nH ₂ O,
em placas de Petri com 10 cm de diâmetro73
Figura 5.6 - Proporções dos híbridos com separação de fases:
(a) 95Celfb/5Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O, (b) 93Celfb/7Al ₂ O ₃ .nH ₂ O e (c) 85Celfb/15ZnO.nH ₂ O,
em placas de Petri com 10 cm de diâmetro74
Figura 5.7 - Seções de 10 x 5 cm retiradas do interior dos blocos: (a) poliuretano puro
(PU), (b) PU + 1% Celfb, (c) PU + 2% Celfb, (d) PU + 3% Celfb, (e) PU + 4%
Celfb e (f) PU + 5% Celfb75
Figura 5.8 - Difratogramas de raios X para (a) folha bruta, (b) celulose P1, (c) celulose
P2 e (d) celulose P377
Figura 5.9 - Espectros na região do infravermelho para (a) folha bruta, (b) celulose P1,
(c) celulose P2 e (d) celulose P3
Figura 5.10 - Proposta de mecanismo para o isolamento da celulose, via ataque ácido
(P2), para a folha de bananeira81
Figura 5.11 - Representação da acetilação parcial da celulose, via tratamento ácido P2.
Figura 5.12 - Proposta de mecanismo para o isolamento da celulose, via ataque básico
(P1 e P3), para a folha de bananeira83

Figura 5.13 - Representação do isolamento da celulose, via tratamento básico P1 e P3.
Figura 5.14 - Perfis das curvas TGA/DTG para (a) folha bruta, (b) celulose P1, (c)
celulose P2 e (d) celulose P385
Figura 5.15 - Micrografias para (a) folha bruta, (b) celulose P1, (c) celulose P2 e (d)
celulose P3, com ampliação de 100x
Figura 5.16 - Gráfico da faixa de pH para precipitação de alguns hidróxidos metálicos.
Figura 5.17 - Perfis das curvas TGA/DTG para os óxidos hidratados: (a) Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O,
(b) Al ₂ O ₃ .nH ₂ O e (c) ZnO.nH ₂ O, em atmosfera de ar sintético94
Figura 5.18 - Perfis das curvas DSC para os óxidos hidratados: (a) Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O, (b)
Al ₂ O ₃ .nH ₂ O e (c) ZnO.nH ₂ O, em atmosfera de nitrogênio96
Figura 5.19 - Difratogramas para: (a) Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O e (b) Nb ₂ O ₅ calcinado à 600 °C97
Figura 5.20 - Difratogramas para: (c) Al ₂ O ₃ .nH ₂ O e (d) Al ₂ O ₃ calcinado à 1000 °C98
Figura 5.21 - Difratogramas para: (e) ZnO.nH ₂ O e (f) ZnO calcinado à 600 °C98
Figura 5.22 - Perfis das curvas TGA para os híbridos (100-x)Celfb/xNb ₂ O ₅ .nH ₂ O, em
atmosfera de ar sintético, para x = 3, 5, 10, 15 e 20101
Figura 5.23 - Perfis das curvas TGA para os híbridos (100-x)Celfb/xAl ₂ O ₃ .nH ₂ O, em
atmosfera de ar sintético, para x = 3, 4, 5, 6, 7, 10, 15 e 20104
Figura 5.24 - Perfis das curvas TGA para os híbridos (100-x)Celfb/xZnO.nH2O, em
atmosfera de ar sintético, para x = 3, 4, 5, 6, 7, 10, 15 e 20107
Figura 5.25 - Comparação entre as curvas TGA das proporções escolhidas e seus
precursores para os híbridos: (a) 97Celfb/3Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O, (b) 94Celfb/6Al ₂ O ₃ .nH ₂ O
e (c) 97Celfb/3ZnO.nH ₂ O110
Figura 5.26 - Perfis das curvas DSC para: (a) celulose, (b) 97Celfb/3Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O, (c)
94Celfb/6Al ₂ O ₃ .nH ₂ O e (d) 97Celfb/3ZnO.nH ₂ O em atmosfera de nitrogênio111
Figura 5.27 - Difratogramas para (a) 97Celfb/3Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O, (b) 94Celfb/6Al ₂ O ₃ .nH ₂ O
e (c) 97Celfb/3ZnO.nH ₂ O e seus respectivos precursores
Figura 5.28 - Espectros na região do infravermelho para (a) 97Celfb/3Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O, (b)
94Celfb/6Al ₂ O ₃ .nH ₂ O e (c) 97Celfb/3ZnO.nH ₂ O

Figura 5.29 - Micrografias para (a) celulose, (b) 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O, (c) 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O e (d) 97Celfb/3ZnO.nH₂O, com ampliação de 100x......118 Figura 5.30 - Efeito da modificação química na capacidade de absorção de água em função do tempo para a folha bruta, celulose e os aditivos híbridos.....120 Figura 5.31 - Micrografias para (a) PU puro; (b) PU + 1% m/m Celfb; (c) PU + 2% m/m Celfb; (d) PU + 3% m/m Celfb; (e) PU + 4% m/m Celfb e (f) PU + 5% m/m Celfb, com ampliação de 23 e 24x.....122 Figura 5.32 - Perfis das curvas TGA para os precursores PU e Celfb e compósitos PU + Celfb, em atmosfera de ar sintético, com adição de 1 a 5 % m/m de Celfb.....126 Figura 5.33 - Perfis das curvas TGA para os precursores PU e Nb₂O₅.nH₂O e compósitos PU + Nb₂O₅.nH₂O, em atmosfera de ar sintético, com adição de 1 a 5 $\% m/m de Nb_2O_5.nH_2O.$ 129 Figura 5.34 - Perfis das curvas TGA para os precursores PU e Al₂O₃.nH₂O e compósitos PU + Al₂O₃.nH₂O, em atmosfera de ar sintético, com adição de 1 a 5 % m/m de Figura 5.35 - Perfis das curvas TGA para os precursores PU e ZnO.nH₂O e compósitos PU + ZnO.nH₂O, em atmosfera de ar sintético, com adição de 1 a 5 % m/m de Figura 5.36 - Perfis das curvas TGA para os precursores PU, Celfb, Nb₂O₅.nH₂O e 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O e compósitos PU + 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O, em atmosfera de ar sintético, com adição de 1 a 5 % m/m de 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O.....135 Figura 5.37 - Perfis das curvas TGA para os precursores PU, Celfb, Al₂O_{3.nH₂O e} 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O e compósitos PU + 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O, em atmosfera de ar sintético, com adição de 1 a 5 % m/m de 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O.138 Figura 5.38 - Perfis das curvas TGA para os precursores PU, Celfb, ZnO.nH₂O e 97Celfb/3ZnO.nH₂O e compósitos PU + 97Celfb/3ZnO.nH₂O, em atmosfera de ar sintético, com adição de 1 a 5 % m/m de 97Celfb/3ZnO.nH₂O.....141 Figura 5.39 - Perfis das curvas DSC para: (a) PU, (b) PU + 3% m/m Nb₂O₅.nH₂O, (c) PU + 4 % m/m $Al_2O_3.nH_2O$ e (d) PU + 2 % m/m $ZnO.nH_2O$ em atmosfera de

 % m/m 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O, (d) PU + 1 % m/m 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O e (e) PU + 2 % m/m 97Celfb/3ZnO.nH₂O em atmosfera de nitrogênio	Figura 5.40 - Perfis das curvas DSC para: (a) PU, (b) PU + 2 % m/m Celfb, (c) PU + 4
 + 2 % m/m 97Celfb/3ZnO.nH₂O em atmosfera de nitrogênio	$\% m/m 97 Celfb/3Nb_2O_5.nH_2O$, (d) PU + 1 $\% m/m 94 Celfb/6Al_2O_3.nH_2O$ e (e) PU
 Figura 5.41 - Curva resistência à compressão em função da deformação para o PU puro até o limite do corpo de prova 1 (CP1)	+ 2 % m/m 97Celfb/3ZnO.nH ₂ O em atmosfera de nitrogênio145
até o limite do corpo de prova 1 (CP1)	Figura 5.41 - Curva resistência à compressão em função da deformação para o PU puro
 Figura 5.42 - Corpos de prova para o PU puro antes e após o ensaio até o limite de compressão do CP1	até o limite do corpo de prova 1 (CP1)148
 compressão do CP1	Figura 5.42 - Corpos de prova para o PU puro antes e após o ensaio até o limite de
 Figura 5.43 - Curvas resistência à compressão em função da deformação para os compósitos contendo óxidos metálicos hidratados	compressão do CP1149
compósitos contendo óxidos metálicos hidratados	Figura 5.43 - Curvas resistência à compressão em função da deformação para os
Figura 5.44 - Curvas resistência à compressão em função da deformação para os compósitos contendo celulose e híbridos	compósitos contendo óxidos metálicos hidratados150
compósitos contendo celulose e híbridos150	Figura 5.44 - Curvas resistência à compressão em função da deformação para os
	compósitos contendo celulose e híbridos150

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Principais diferenças entre hemicelulose e celulose. 13
Tabela 4.1 - Reagentes utilizados para a síntese do poliuretano
Tabela 4.2 – Tratamentos químicos empregados para o isolamento da celulose56
Tabela 4.3 - Condições de síntese e lavagem para os óxidos metálicos hidratados59
Tabela 4.4 - Estudo de proporções dos híbridos orgânico-inorgânico60
Tabela 5.1 - Rendimento de celulose para as propostas de tratamento químico da folha
de bananeira
Tabela 5.2 – Valores dos índices de cristalinidade (I_c) para as celuloses extraídas pelas
diferentes propostas de tratamento químico78
Tabela 5.3 - Dados das curvas TGA/DTG para a folha bruta e celuloses isoladas em
atmosfera de ar sintético86
Tabela 5.4 - Dados das curvas TGA/DTG para os óxidos metálicos hidratados em
atmosfera de ar sintético95
Tabela 5.5 – Dados das curvas DSC para os óxidos metálicos hidratados em atmosfera
de nitrogênio97
Tabela 5.6 - Dados das curvas TGA/DTG para os híbridos (100-x)Celfb/xNb ₂ O ₅ .nH ₂ O e
precursores
Tabela 5.7 - Dados das curvas TGA/DTG para os híbridos (100-x)Celfb/xAl ₂ O ₃ .nH ₂ O e
precursores
Tabela 5.8 - Dados das curvas TGA/DTG para os híbridos (100-x)Celfb/xZnO.nH ₂ O e
precursores
Tabela 5.9 – Dados das curvas DSC para a celulose e híbridos escolhidos em atmosfera
de nitrogênio113
Tabela 5.10 – Valores dos índices de cristalinidade (I_c) para a celulose e híbridos
$97 Celfb/3Nb_2O_5.nH_2O, 94 Celfb/6Al_2O_3.nH_2O e 97 Celfb/3ZnO.nH_2O116$
Tabela 5.11 - Valores obtidos nos testes de absorção de água para a folha bruta (Fb),
celulose (Celfb) e híbridos 97Celfb/3Nb2O5.nH2O, 94Celfb/6Al2O3.nH2O e

Tabela 5.12 - Dados das curvas TGA/DTG para os compósitos PU + Celfb e
precursores
Tabela 5.13 - Dados das curvas TGA/DTG para os compósitos PU/Nb2O5.nH2O e
precursores
Tabela 5.14 - Dados das curvas TGA/DTG para os compósitos PU + Al ₂ O ₃ .nH ₂ O e
precursores, sendo n.d. = não detectado132
Tabela 5.15 - Dados das curvas TGA/DTG para os compósitos PU + ZnO.nH ₂ O e
precursores
Tabela 5.16 - Dados das curvas TGA/DTG para os compósitos136
Tabela 5.17 - Dados das curvas TGA/DTG para os compósitos139
Tabela 5.18 - Dados das curvas TGA/DTG para os compósitos142
Tabela 5.19 - Dados das curvas DSC para compósitos contendo os óxidos metálicos
hidratados, celulose e híbridos orgânico-inorgânicos em atmosfera de nitrogênio.
Tabela 5.20 - Propriedades mecânicas para os compósitos PU + Celfb151
Tabela 5.21 - Propriedades mecânicas para os compósitos $PU + Nb_2O_5.nH_2O151$
Tabela 5.22 - Propriedades mecânicas para os compósitos PU + $Al_2O_3.nH_2O152$
Tabela 5.23 - Propriedades mecânicas para os compósitos PU + $ZnO.nH_2O152$
Tabela 5.24 - Propriedades mecânicas para os compósitos PU + 97 Celfb/3Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O.
Tabela 5.25 - Propriedades mecânicas para os compósitos $PU + 94Celfb/6Al_2O_3.nH_2O.$
Tabela 5.26 - Propriedades mecânicas para os compósitos PU + 97Celfb/3ZnO.nH ₂ O.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABAL	Associação Brasileira do Alumínio
AM	Anidrido maleico
APP	Polifosfato de amônio
ASTM	American Society for Testing and Materials
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CMC	Celulose microcristalina
СР	Corpo de prova
DMCHA	N,N-dimetilciclo hexilamina
DRIFT	Espectroscopia de Infravermelho por Reflectância Difusa
DRX	Difração de Raios X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
EDX	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X
EEL/USP	Escola de Engenharia de Lorena/Universidade de São Paulo
EVA	Poli(etileno-co-acetato de vinila)
FISQP	Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
GZO	Óxido de zinco dopado com gálio
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais e Inovação
ITO	Óxido de índio dopado com estanho
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
LOQ	Departamento de Engenharia Química
LSS	Lauril sulfato de sódio
MDI	Difenilmetano diisocianato
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PBS	Poli(succinato de butileno)
PC	Precipitação convencional
PEAD	Polietileno de alta densidade

PEBD	Polietileno de baixa densidade
PHBV	Poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato)
PLA	Poli(ácido lático)
PP	Polipropileno
PU	Poliuretano
RE	Resíduo Experimental
RT	Resíduo Teórico
S 1	Parede secundária externa
S2	Parede secundária intermediária
S 3	Parede secundária interna
sol.	Solução
TCO	Óxidos Transparentes Condutores
TDI	Tolueno diisocianato
TGA/DTG	Termogravimetria e sua derivada
UV	Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

% m/m	Porcentagem massa por massa
% m/v	Porcentagem massa por volume
% v/v	Porcentagem volume por volume
% vol	Porcentagem volumétrica
°C	Graus Celsius
°C.min ⁻¹	Graus Celsius por minuto
Al	Alumínio
Al_2O_3	Óxido de alumínio ou alumina
Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	Óxido de alumínio hidratado
C-C	Ligação carbono-carbono
$C_4H_6O_3$	Anidrido acético
Cd^{2+}	Cátion cádmio
Cel	Celulose
Celfb	Celulose da folha da bananeira
CH ₃ CO	Grupo acetila
Cl	Ânion cloreto
cm	Centímetro
cm ⁻¹	Por centímetro
CO	Monóxido de carbono
CO_2	Dióxido de carbono
Cr^{4+}	Cátion cromo
D	Dextrógira
eq.L ⁻¹	Equivalente por litro
eV	elétron-volt
Fb	Folha de bananeira
Fe ₃ O ₄ .nH ₂ O	Óxido de ferro hidratado
g	Grama
g/g	Grama por grama
g.cm ⁻³	Massa específica
h	Hora
H ₂ O	Água
H ₂ O _{deio.}	Água deionizada
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
HCl	Ácido clorídrico
HCN	Ácido cianídrico
HF	Ácido fluorídrico
HNO ₃	Ácido nítrico
In_2O_3	Óxido de índio
KBr	Brometo de potássio
kJ.mol ⁻¹	Quilojoule por mol

kN	Quilonewton
kPa	Quilopascal
Kps	Produto de solubilidade
kV	Quilovolt
mg/g	Miligrama por grama
MgO.nH ₂ O	Óxido de magnésio hidratado
min	Minuto
mL	Mililitro
mL.min ⁻¹	Mililitros por minuto
mm	Milímetro
mm.min ⁻¹	Milímetro por minuto
Mn ₃ O ₄ .nH ₂ O	Óxido de manganês hidratado
$mol.L^{-1}$	Mol por litro
Mt	Megatonelada
n	Grau de hidratação
NaOH	Hidróxido de sódio
Nb	Nióbio
Nb-Ti	Liga de nióbio-titânio
Nb ₂ O ₅	Óxido de nióbio
Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	Óxido de nióbio hidratado
NbO	Monóxido de nióbio
NbO ₂	Dióxido de nióbio
NH ₃	Amônia
nm	Nanometro
0	Posição orto
OH	Grupo hidroxila
р	Posição para
Pa	Pascal
Pb^{2+}	Cátion chumbo
рН	Potencial hidrogeniônico
rpm	Rotações por minuto
S	Segundo
$S.m^{-1}$	Siemens por metro
SnO ₂	Óxido de estanho
Т	Temperatura
t	Tempo
T _{amb}	Temperatura ambiente
T _{cal.}	Tempratura de calcinação
Tg	Temperatura de transição vítrea
T _{inicial}	Temperatura Inicial
u.a.	Unidade arbitrária
Zn	Zinco

$Zn(OH)_2$	Hidróxido de zinco
ZnO	Óxido de zinco
ZnO.nH ₂ O	Óxido de zinco hidratado
ZrO ₂ .nH ₂ O	Óxido de zircônio hidratado
α	Alfa
β	Beta
γ	Gama
Δ	Aquecimento
δ	Delta
ΔH	Entalpia de reação
$\Delta H_{dec.}$	Entalpia de decomposição
$\Delta H_{des.}$	Entalpia de desidratação
$\Delta H_{despol.}$	Entalpia de despolimerização
ΔT	Variação de temperatura
η	Eta
θ	Teta
к	Kappa
χ	Chi

	/	
CUIN	/T A 1	DIA
SUN	IA	NIU

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. FIBRAS NATURAIS	3
2.2. FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS	5
2.2.1. Composição química das fibras lignocelulósicas	9
a) Pectinas, ceras e extrativos	10
b) Lignina	10
c) Hemicelulose	12
d) Celulose	14
2.3. MODIFICAÇÕES EM FIBRAS VEGETAIS	18
2.3.1. Modificações físicas	19
2.3.2. Modificações químicas	20
a) Mercerização	20
b) Acetilação	24
2.4. FIBRA DE BANANEIRA	27
2.5. FIBRA DE BANANEIRA E SUAS POTENCIAIS APLICAÇÕES	S29
2.6. HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICO	
2.7. ÓXIDOS METÁLICOS HIDRATADOS	40
2.7.1. Óxido de nióbio hidratado, Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	40
2.7.2. Óxido de alumínio hidratado, Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	42
2.7.3. Óxido de zinco hidratado, ZnO.nH ₂ O	43
2.8. COMPÓSITOS	44
2.9. POLIURETANOS	46
3. OBJETIVOS	51
3.1. OBJETIVO GERAL	51
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	51
4. MATERIAIS E MÉTODOS	
4.1. MATERIAIS	
4.1.1. Folhas de bananeira (Musa sapientum)	

4.1.2.	Reagentes de síntese para a matriz de poliuretano53
4.1.3.	Outros reagentes
4.2. EC	QUIPAMENTOS
4.2.1.	Laboratório de Novos Materiais, Departamento de Engenharia Química
(LOQ)), <i>EEL/USP</i>
4.2.2.	Laboratório de Polímeros, Departamento de Engenharia Química (LOQ),
EEL/U	<i>JSP</i>
4.2.3.	Laboratório de Infravermelho, Departamento de Biotecnologia (LOT),
EEL/U	<i>JSP</i>
4.2.4.	Laboratório de Ensaios Mecânicos, Departamento de Materiais (LOM),
EEL/U	/SP
4.2.5.	Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS), INPE55
4.3. M	ÉTODOS
4.3.1.	Preparação das folhas de bananeira, Fb56
4.3.2.	Isolamento da celulose a partir das folhas de bananeira, Celfb56
<i>a</i>)	Ataque ácido
b)	Ataque básico
4.3.3.	Síntese dos óxidos metálicos hidratados, M _y O _z .nH ₂ O58
4.3.4.	Calcinação dos óxidos metálicos hidratados, $M_yO_z.nH_2O60$
4.3.5.	Síntese dos híbridos orgânico-inorgânico, $(100-x)$ Celfb/x M_yO_z .n H_2O 60
4.3.6.	Preparação da matriz de poliuretano, PU61
4.3.7.	Preparação dos compósitos62
4.3.8.	Corte e amostragem dos compósitos63
4.3.9.	Fragmentação e pulverização dos compósitos65
4.4. C	ARACTERIZAÇÕES65
4.4.1.	Teste de absorção de água65
4.4.2.	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, FTIR66
4.4.3.	Difratometria de raios X, DRX66
4.4.4.	Termogravimetria e sua derivada, TGA/DTG67
4.4.5.	Calorimetria Exploratória Diferencial, DSC67

4.4.6. Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energ	gia			
dispersiva de raios X, MEV/EDX	68			
4.4.7. Densidade aparente	68			
4.4.8. Ensaios de compressão	69			
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	71			
5.1. AVALIAÇÃO MACROSCÓPICA	71			
5.1.1. Folha de bananeira e celulose	71			
5.1.2. Óxidos metálicos hidratados	72			
5.1.3. Híbridos orgânico-inorgânicos	73			
5.1.4. Matriz e compósitos	74			
5.2. AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA: PRECURSORES E HÍBRIDOS	76			
5.2.1. Isolamento da celulose	76			
5.2.2. Síntese e caracterização dos óxidos metálicos hidratados	91			
5.2.3. Síntese dos híbridos (100-x)Celfb/x M_yO_z .n H_2O : estudo de proporção	99			
a) Híbridos (100-x)Celfb/xNb ₂ O ₅ .nH ₂ O1	01			
b) Híbridos (100-x)Celfb/xAl ₂ O ₃ .nH ₂ O1	04			
c) Híbridos (100-x)Celfb/xZnO.nH ₂ O1	07			
5.3. HÍBRIDOS: PROPORÇÕES ESCOLHIDAS1	11			
5.4. ABSORÇÃO DE ÁGUA1	19			
5.5. COMPÓSITOS DE PU: ESTRUTURA CELULAR E MORFOLOGIA 1	22			
5.6. COMPÓSITOS DE PU: COMPORTAMENTO TÉRMICO	Е			
PROPRIEDADES MECÂNICAS1	24			
5.6.1. Termogravimetria1	25			
a) Compósitos PU + celulose, PU + Celfb1	25			
b) Compósitos $PU + Nb_2O_5.nH_2O$	29			
c) Compósitos $PU + Al_2O_3.nH_2O1$	31			
d) Compósitos $PU + ZnO.nH_2O$	33			
e) Compósitos PU + 97Celfb/3Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O1	35			
f) Compósitos PU + 94Celfb/6Al ₂ O ₃ .nH ₂ O1	38			
g) Compósitos PU + 97Celfb/3ZnO.nH ₂ O1	41			
5.6.2. Calorimetria Exploratória Diferencial1	44			
	5.6.3.	Comp	portamento mecânico	148
------------	---------	----------------------------------	--	------------------
6.	CONC	CLUSÕ	ES	
RE	EFERÊN	ICIAS	BIBLIOGRÁFICAS	
AP	ÊNDIC	E A -	CURVAS TGA/DTG PARA OS HÍBRIDOS	(100-
X)	Celfb/X	M _Y O _Z .i	nH ₂ O	
AP	ÊNDIC	ЕВ-	MICROGRAFIAS PARA OS COMPÓSITOS	DE PU +
My	Oz.NH2	2OEP	$U + (100-X)CELFB/XM_YO_Z.NH_2O$	
AP	ÊNDIC	EC-	CURVAS TGA/DTG: MATRIZ DE PU E COMPÓ	ÓSITOS PU
+ (CELFB;	PU + 1	M _Y O _Z .NH ₂ O E PU + (100-X)CELFB/XM _Y O _Z .NH ₂ O	

1. INTRODUÇÃO

A motivação para o desenvolvimento deste projeto baseia-se na utilização de subprodutos agroindustriais, visando uma adequação tecnológica para materiais voltados a vários setores da engenharia. A abundância destes resíduos produzidos é de extrema importância para aplicações industriais de maior valor agregado, pois caracteriza-se como fonte de material celulósico, sendo empregado principalmente como reforço em compósitos poliméricos (ALBINANTE; PACHECO; VISCONTE, 2013).

Das inúmeras fibras vegetais disponíveis, a fibra de bananeira destaca-se devido ao alto índice na produção do fruto no país, com uma safra de 6,96 milhões de toneladas em 2016 (IBGE, 2017). A elevada safra reflete tanto no mercado financeiro, como na geração de grandes quantidades de subprodutos, os quais podem ser aplicados em diferentes segmentos, tais como: artesanal, científico e tecnológico.

Uma vez que as fibras apresentam-se altamente hidrofílicas, *in natura*, as modificações químicas são alternativas para a redução desta hidrofilicidade, quando as respectivas fontes vegetais destinam-se como reforço em matrizes poliméricas (KHALIL; BHAT; YUSRA, 2012). Devido à diversidade de fibras vegetais disponíveis no país, a escolha da modificação química adequada é crucial para que a fração cristalina (celulose) seja preservada e devidamente isolada.

Dentre os tratamentos químicos, o tratamento alcalino (ataque básico) é uma das modificações mais baratas e utilizadas nas fibras naturais, quando as mesmas são empregadas como reforço (GURUNATHAN; MOHANTY; NAYAK, 2015). Porém, para minimizar as agressões ambientais de diversos componentes tóxicos também utilizados, outros tipos de tratamentos químicos estão sendo estudados, como por exemplo, os tratamentos superficiais, os quais apresentam-se eficientes tanto no isolamento quanto na preservação da fração cristalina. Dentre eles, pode-se citar a acetilação, na qual utiliza-se ácido acético ou anidrido acético, ambos catalisados por ácidos fortes (ácido nítrico ou ácido sulfúrico) (LI; TABIL; PANIGRAHI, 2007; KABIR et al., 2012b).

A escolha dos óxidos metálicos hidratados mencionados nesta tese baseia-se nas propriedades de seus respectivos metais, as quais também serão observadas nos híbridos. O alumínio apresenta baixa massa específica $(2,74 \text{ g.cm}^{-3})$ e condutividade elétrica $(3,42 \times 10^7 \text{ S.m}^{-1})$. O óxido de alumínio, por sua vez, é um dos materiais cerâmicos mais importantes e por exibir alta resistência elétrica é aplicado como isolante elétrico. Já o nióbio é resistente à oxidação e ao impacto, com excelente ductilidade. Considerando o setor metalúrgico, é essencial na produção de ligas resistentes a altas temperaturas e aços inoxidáveis especiais. O óxido de zinco destaca-se devido à sua elevada atividade óptica e luminescente, além de abundância natural e baixa toxicidade. É muito atrativo para aplicações em eletrônica e optoeletrônica como, por exemplo, em semicondutores e sensores.

Assim como os óxidos metálicos hidratados citados, os poliuretanos (PU's) ganham evidência devido à sua versatilidade única na obtenção de estruturas poliméricas, as quais abrangem os termoplásticos, os termorrígidos e os elastômeros. Considerando a vasta gama de combinações de diferentes tipos de matérias-primas, é possível obter diversos produtos para atender as necessidades dos vários segmentos de mercado (ZIA; BHATTI; BHATTI, 2007; KURANSKA; PROCIAK, 2012).

Com base no exposto, este trabalho visa o desenvolvimento de novos materiais compósitos com valor agregado maior, comparado aos seus precursores, e de desempenho. Isto é, considerando as características intrínsecas dos metais a serem estudados e a versatilidade da matriz polimérica, a presença do híbrido modificará as características do material final, alterando propriedades mecânicas e térmicas, as quais definirão as aplicações em diferentes setores da engenharia.

2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. FIBRAS NATURAIS

A crescente preocupação da sociedade sobre impacto ambiental, sustentabilidade, fontes renováveis de energia, reciclagem e biodegradabilidade assumiram papéis importantes como funções não estruturais no desenvolvimento de um material, apresentando-se como incentivos à utilização adequada de subprodutos e resíduos (GIBSON, 2010; AL-OQLA et al., 2015).

Ao longo dos últimos anos, pesquisas relacionadas à utilização de fibras naturais no desenvolvimento de materiais multifuncionais tornaram-se atrativas mediante à gama de aplicações, principalmente na produção de compósitos poliméricos (AL-OQLA et al., 2015; PEREIRA et al., 2015; GURUNATHAN; MOHANTY; NAYAK, 2015; YAN; KASAL; HUANG, 2016).

De uma maneira geral, as fibras naturais podem ser classificadas de acordo com sua origem: vegetal, animal ou mineral. As fibras de origem animal são constituídas basicamente por proteínas, tais como: cabelo, seda ou lã. Por outro lado, as fibras de origem mineral são compostas essencialmente por silicatos como, por exemplo, o amianto. E as fibras de base vegetal ou lignocelulósicas apresentam a celulose como um de seus componentes principais (JOHN; THOMAS, 2008; JAWAID; KHALIL, 2011; KHALIL; BHAT; YUSRA, 2012; GURUNATHAN; MOHANTY; NAYAK, 2015). A Figura 2.1 apresenta um diagrama com a classificação para as diversas fibras e alguns exemplos.



Figura 2.1 - Classificação para as fibras naturais e sintéticas.

Fonte: Adaptada de Gurunathan, Mohanty e Nayak (2015).

A utilização de fibras naturais em compósitos tem sido extensivamente explorada devido à facilidade de seu processamento, anisotropia e ao aprimoramento das propriedades térmicas e mecânicas do material final (TERZOPOULOU et al., 2015). Além disso, proporciona uma diminuição nos problemas relacionados tanto à poluição ambiental quanto à eliminação de resíduos (AL-OQLA et al., 2015). Devido à vasta variedade de fibras naturais, inúmeras combinações para a produção de compósitos, cada qual com propriedades intrínsecas, tornam este nicho científico cada vez mais atrativo.

Kim; Lin; Bhattacharyya (2015) investigaram o efeito das fibras de lã e do polifosfato de amônio (APP), como retardantes de chama, em compósitos de polipropileno (PP). Neste trabalho, os autores avaliaram tanto o comportamento térmico quanto mecânico dos compósitos PP-fibras curta de lã. Os compósitos foram preparados por fusão, seguida pela moldagem por compressão, em diferentes formulações, as quais foram submetidas a testes de flamabilidade (calorimetria e queima vertical). Baseado

nos resultados dos testes, um aumento significativo na propriedade de retardância à chama foi evidenciado no compósito PP-lã com 30 % m/m de lã, juntamente com 20 % m/m de APP. Nestes testes foram observados um decréscimo significativo na taxa de libertação de calor e uma auto-extinção de chama nos compósitos. Além disso, a adição de APP nos materiais influenciou positivamente as propriedades mecânicas, devido ao aumento dos módulos de tração dos compósitos PP-lã-APP, apesar da diminuição na resistência à tração. Segundo os autores, os resultados apresentaram-se satisfatórios, pois tratou-se de um estudo investigativo.

Em outro trabalho, a síntese e a degradação de compósitos contendo fibra de seda em uma matriz de poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) (PHBV) foram avaliados por Miroiu et al. (2015). As fibras de seda e o PHBV são biopolímeros naturais com excelente biocompatibilidade, porém com diferentes biodegradabilidades, foram escolhidos a fim de melhorar as propriedades como materiais de revestimentos, visando aplicações biomédicas. Os autores evidenciam que todos os resultados provaram que o aumento do teor de PHBV confere uma diminuição na hidrofilicidade, uma degradação mais lenta e um comportamento mais estável dos revestimentos poliméricos. Tais resultados forneceram informações de suporte para diversas aplicações biomédicas, incluindo a liberação controlada de drogas.

2.2. FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS

A produção de resíduos/subprodutos agroindustriais constitui uma fonte abundante de fibras lignocelulósicas, cujo principal componente químico é a celulose. Considerando a abundância dos resíduos produzidos, tais subprodutos são de suma importância para aplicações de maior valor agregado, principalmente como reforço em compósitos poliméricos (SILVA et al., 2009; ALBINANTE; PACHECO; VISCONTE, 2013).

As fibras lignocelulósicas podem ser subdividas em outras categorias, em relação à parte da planta da qual é extraída, tais como: caule, folha, sementes, fruto, madeira, espiga, dentre outras (YAN; KASAL; HUANG, 2016; ONUAGULUCHI; BANTHIA, 2016). A Figura 2.2 apresenta esta classificação e alguns exemplos de fibras vegetais.



Figura 2.2 - Classificação geral para as fibras lignocelulósicas.

Fonte: Adaptada de Gurunathan, Mohanty e Nayak (2015).

As fibras vegetais podem ser definidas como um material compósito constituído por um arranjo de microfibrilas de celulose, envoltas em uma matriz amorfa de hemicelulose e lignina, unidas por meio de ligações de hidrogênio, com a formação de uma rede tridimensional (JOHN; THOMAS, 2008; MERLINI; SOLDI; BARRA, 2011; KABIR et al., 2013). Esta matriz amorfa tem por finalidade agir como barreira natural à degradação microbiana, atuando como uma proteção mecânica (SILVA et al., 2009).

A parte mais importante de uma fibra vegetal é a parede celular, que consiste em uma estrutura complexa, formada por um tubo oco, contendo diversas camadas distintas. Cada camada é composta por celulose, incorporada em uma matriz de lignina e hemicelulose. Na estrutura de cada fibra (Figura 2.3) podem ser identificadas uma cavidade central (lúmen), encarregada pelo transporte de água e nutrientes e pela parede celular; a lamela média e as paredes primária e secundária. A parede secundária é constituída por três camadas: parede secundária externa (S1), parede secundária intermediária (S2) e parede secundária interna (S3). Todas as camadas apresentam microfibrilas de celulose, em diferentes orientações, de acordo com cada camada (DE SIQUEIRA; FILHO, 2010; AKIL et al., 2011; THAKUR; THAKUR, 2014; PEREIRA et al., 2015).



Figura 2.3 - Representação esquemática da estrutura de uma fibra vegetal.

Fonte: Adaptada de Thakur e Thakur (2014).

A parede primária, formada durante o crescimento das células, consiste em um arranjo desordenado de microfibrilas de celulose, localizadas em uma matriz de pectina, hemicelulose, lignina e proteína. Apresenta funções como suporte estrutural e mecânico, além de proteger contra patógenos e desidratação da fibra. E as paredes secundárias são formadas por microfibrilas de celulose cristalina organizadas em um arranjo espiral, no qual a camada intermediária (S2) é responsável pelas propriedades mecânicas da fibra. Nesta camada há uma série de microfibrilas, compostas por longas cadeias de celulose, dispostas helicoidalmente, organizadas no sentido da fibra. Tais microfibrilas, dispostas em uma região formada por lignina e hemicelulose, apresentam um diâmetro de 10 a 30 nm e são resultantes do empacotamento de 30 a 100 cadeias de celulose estendidas. Por fim, a lamela média, camada exterior da célula, é constituída principalmente por pectina, atuando como cimento entre as fibras. Parâmetros microestruturais, tais como

dimensões, distribuição, orientação, empacotamento, defeitos, tensão, cristalinidade e estrutura são variáveis importantes que determinam as propriedades das fibras. Consequentemente, tais parâmetros contribuem diretamente nas propriedades finais dos compósitos e tornam-se relevantes na escolha da fonte vegetal, com a finalidade de obter propriedades específicas (JOHN; THOMAS, 2008; PAUL et al., 2008; SILVA et al., 2009; DE SIQUEIRA; FILHO, 2010; KHALIL; BHAT; YUSRA, 2012; MENON; RAO, 2012; PEREIRA et al., 2015).

A demasiada exploração de recursos não renováveis, principalmente de fontes petroquímicas, assim como a má gestão dos resíduos agroindustriais impactam diretamente em desequilíbrios ambientais e ecológicos. Tais fatores estimulam o interesse das comunidade científica e industrial para a utilização de fibras vegetais no desenvolvimento de materiais com potencial tecnológico, principalmente em compósitos poliméricos (THAKUR; THAKUR, 2014; PAPPU et al., 2015).

Características como biodegradabilidade, disponibilidade, baixo custo e propriedades mecânicas satisfatórias são um dos atrativos para a utilização de fibras vegetais como substitutas às fibras sintéticas (YAN; KASAL; HUANG, 2016). Fibras sintéticas como náilon, *rayon*, vidro, carbono e aramida predominam no mercado industrial, principalmente nos setores de construção civil, automotivo, aeroespacial e esportivo. Entretanto, as fibras de vidro, por exemplo, apresentam alta massa específica (2,5 g.cm⁻³) e alto custo, além de riscos por inalação, difícil processamento e reciclagem, alto consumo de energia para obtenção e não são renováveis (PAPPU et al., 2015; TERZOPOULOU et al., 2015; GURUNATHAN; MOHANTY; NAYAK, 2015).

As fibras vegetais, por sua vez, apresentam diversas vantagens: provém de fontes renováveis, são atóxicas, não abrasivas, recicláveis, possuem baixo consumo de energia na produção, apresentam propriedades mecânicas específicas (resistência e módulo de elasticidade) comparáveis às fibras sintéticas (p.ex., fibra de vidro) e estimulam empregos na zona rural (NETO; PARDINI, 2006; PAUL et al., 2008; ROSÁRIO et al., 2011; ALBINANTE; PACHECO; VISCONTE, 2013; FIORE; DI BELLA; VALENZA, 2015; YAN; KASAL; HUANG, 2016). Ademais, quando queimadas, as fibras apresentam pouco resíduo, emitindo menos dióxido de carbono (CO₂) para a atmosfera, comparado ao removido durante o crescimentos da respectiva planta (JAWAID;

KHALIL, 2011). Devido à baixa massa específica, podem satisfazer as exigências do mercado global, especialmente para as indústrias automotiva e aeroespacial (PAUL et al., 2008; DITTENBER; GANGARAO, 2012; THAKUR; THAKUR, 2014).

Contudo, as fibras lignocelulósicas exibem algumas limitações, as quais influenciam diretamente no processamento e nas características finais do compósito. Dentre estas desvantagens pode-se citar: a natureza hidrofílica, caráter oposto à maioria das matrizes poliméricas mais utilizadas, diminuindo a adesão na interface fibra/matriz, a qual conduz à uma dispersão não uniforme do elemento de reforço. Outro contraponto é a temperatura de processamento, restrita a aproximadamente 200 °C, o que limita a escolha da matriz polimérica. A absorção de umidade das fibras vegetais também apresenta-se como fator adverso, pois conduz a formação de vazios na interface, reduzindo as propriedades mecânicas e estabilidade dimensional dos compósitos. Apesar das características desfavoráveis, as vantagens permanecem predominantes, uma vez que a maioria destas limitações pode ser alterada com o emprego de tratamentos químicos (NETO; PARDINI, 2006; JOHN; THOMAS, 2008; PICKERING; ARUAN EFENDY; LE, 2016).

Diversas fibras vegetais são utilizadas como reforço em diferentes matrizes poliméricas, tais como bagaço de cana de açúcar, curauá, linho, cânhamo, juta, sisal, algodão, palha de arroz, bambu, folha do abacaxi, kenaf, abacá, banana, dentre outras.

2.2.1. Composição química das fibras lignocelulósicas

As fibras vegetais podem ser definidas como materiais compósitos, constituídos por uma variedade de componentes como celulose, hemicelulose, lignina, pectinas, ceras e extrativos (gorduras, proteínas e sais inorgânicos), os quais afetam diretamente suas propriedades e, consequentemente, as propriedades do respectivo compósito. Fatores como espécie, idade e parte da planta, produção, local da colheita, condições do solo, intempéries etc interferem diretamente nesta composição (KABIR et al., 2012b; ALBINANTE; PACHECO; VISCONTE, 2013; PEREIRA et al., 2015; PAPPU et al., 2015; ONUAGULUCHI; BANTHIA, 2016; YAN; KASAL; HUANG, 2016).

a) Pectinas, ceras e extrativos

A pectina é o principal componente da lamela média, constituída por polissacarídeos ricos em ácido galacturônico (JOHN; THOMAS, 2008; KABIR et al., 2012b). Confere flexibilidade às fibras vegetais e atua como um "cimento", promovendo a adesão entre as fibrilas (YAN; KASAL; HUANG, 2016). Ainda que sua estrutura exata não seja conhecida, a literatura descreve que seus principais componentes, polímeros lineares do ácido galacturônico, encontram-se ligados covalentemente na parede celular primária e na lamela média, formando uma rede complexa de pectina (TERZOPOULOU et al., 2015).

A maioria das ceras encontrada nas fibras vegetais são misturas de longas cadeias de hidrocarbonetos alifáticos substituídos. Também podem ser identificados ácidos graxos, fenólico e esteárico, álcoois primários e secundários, cetonas, aldeídos, dentre outros. Em geral, situam-se na parte exterior das plantas, impactando na molhabilidade e adesão das fibras (JOHN; THOMAS, 2008; GURUNATHAN; MOHANTY; NAYAK, 2015; YAN; KASAL; HUANG, 2016).

Além das pectinas e ceras, pequenas quantidades de extrativos (orgânicos) e cinzas (inorgânicos) estão presentes na estrutura das fibras vegetais. Estes extrativos orgânicos são responsáveis pela cor, odor e resistência à deterioração, enquanto os componentes inorgânicos podem conferir abrasividade às fibras (KABIR et al., 2012b).

b) Lignina

A lignina, posteriormente à celulose, é o componente mais abundante dentre as biomassas lignocelulósicas. É classificada como um polifenol, de estrutura muito complexa, constituída por um arranjo irregular de diversas unidades de fenilpropano, as quais contêm grupos hidroxila e metoxila como substituintes no grupo fenil. Este arranjo resulta em uma macromolécula tridimensional, amorfa e altamente reticulada (SILVA et al., 2009; SANTOS et al., 2012; THAKUR; THAKUR, 2014; YAN; KASAL; HUANG, 2016). Sua composição apresenta, como principais precursores, três unidades de fenóis substituídos: os álcoois *trans-p*-cumarílico, *trans*-coferílico e *trans*-sinapílico. Estas unidades dão origem a um vasto número de ligações e grupos funcionais devido ao acoplamento entre as mesmas, predominantemente por ligações

éteres entre as unidades da lignina (SILVA et al., 2009; WATKINS et al., 2015; PEREIRA et al., 2015). As Figuras 2.4 e 2.5 apresentam a estrutura da lignina e suas principais unidades, respectivamente.





Fonte: Adaptada de Watkins et al. (2015).

Figura 2.5 - Principais unidades de fenóis substituídos presentes na lignina: (a) *trans-p*-cumarílico, (b) *trans*-coferílico e (c) *trans*-sinapílico.



Fonte: Adaptada de Gurunathan, Mohanty e Nayak (2015).

Situada na parede celular, este componente amorfo e insolúvel em água atua como uma "cola" entre as fibrilas de celulose, proporcionando a adesão entre estas fibrilas devido à presença de ligações covalentes entre as cadeias de lignina e celulose/hemicelulose (SILVA et al., 2009; THAKUR; THAKUR, 2014; WATKINS et al., 2015). Por conferir rigidez às fibras vegetais, sua ausência impediria seu alcance em grandes alturas, afetando diretamente na sustentação das plantas (YAN; KASAL; HUANG, 2016).

c) Hemicelulose

A hemicelulose é classificada como um heteropolissacarídeo e consiste em uma combinação de vários monossacarídeos polimerizados, de baixa massa molar, incluindo carboidratos de cinco carbonos (como xilose e arabinose), carboidratos de seis carbonos (como galactose, glucose e manose), ácido 4-*o*-metil glucurônico e resíduos de ácido galactorônico (SILVA et al., 2009; SANTOS et al., 2012; THAKUR; THAKUR, 2014). Apresenta uma estrutura totalmente amorfa, contendo grupos hidroxila e acetila, fortemente ligada às fibrilas de celulose por meio de ligações de hidrogênio (YAN; KASAL; HUANG, 2016). A Figura 2.6 exibe a estrutura parcial da hemicelulose.

Figura 2.6 - Estrutura parcial da hemicelulose.



Fonte: Adaptada de Ferreira, Rocha e Da Silva (2009).

Localizada em todas as camadas da parede celular, a hemicelulose concentra-se nas paredes primárias e secundárias, em associação com celulose e lignina (KABIR et al., 2012b; PEREIRA et al., 2015). A partir desta associação, as propriedades estruturais na parede celular são definidas, desempenhando funções na regulação do crescimento e desenvolvimento das plantas (FERREIRA; ROCHA; DA SILVA, 2009). A Tabela 2.1 aborda as principais diferenças entre hemicelulose e celulose, uma vez que ambas são classificadas como polissacarídeos e exibem estruturas similares.

CARACTERÍSTICAS	HEMICELULOSE	CELULOSE	
Composição	Unidades de pentoses e	Unidades	
química	hexoses	de glicose	
Grau de			
polimerização	Baixo	Alto	
Formação de		Sim	
arranjo fibroso	Não	(microfibrilas)	
Cristalinidade	Amorfo Semicristalino		
Reações com ácidos			
inorgânicos diluídos	Rápida	Lenta	
Solubilidade em álcalis	Solúvel	olúvel Insolúvel	

Tabela 2.1 - Principais diferenças entre hemicelulose e celulose.

Fonte: Adaptada de Pereira Jr, Couto e Santa Anna (2008).

d) Celulose

A celulose (Figura 2.7) é o polímero natural mais abundante na Terra e o principal componente dos organismos vegetais, podendo ser sintetizada por bactérias, algas e animais como os tunicados (KHALIL; BHAT; YUSRA, 2012).

Figura 2.7 - Estrutura da celulose.



Fonte: Adaptada de Ferreira, Rocha e Da Silva (2009).

Este biopolímero é definido como um homopolissacarídeo linear, composto por unidades de D-anidroglicopiranose, etereficadas por ligações β -1,4-glicosídicas, nos carbonos 1 e 4 (JOHN; THOMAS, 2008; KHALIL; BHAT; YUSRA, 2012; SANTOS et al., 2012). A junção de *n* unidades de D-glicopiranose, seguida pela eliminação de uma molécula de água, dá origem à macromolécula de celulose. A unidade de repetição deste polímero é denominada de celobiose, que nada mais é que um dímero de glicose (GURUNATHAN; MOHANTY; NAYAK, 2015).

A presença de grupos OH livres na molécula de celulose possibilita a formação de ligações de hidrogênio, bem como forças de Van der Waals. Em cada unidade de repetição há seis grupos hidroxila, os quais estabelecem interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermoleculares (OLIVEIRA, 2007; SILVA et al., 2009; GURUNATHAN; MOHANTY; NAYAK, 2015). A estrutura da celulose também apresenta ligações acetal, as quais são responsáveis pela formação dos anéis de piranose (FERREIRA; ROCHA; DA SILVA, 2009).

As ligações de hidrogênio intramoleculares ocorrem entre os grupos OH da mesma molécula de celulose (Figura 2.8a), conferindo rigidez à cadeia. As ligações intermoleculares (Figura 2.8b), entre grupos OH de cadeias adjacentes, são responsáveis

pela formação da estrutura supramolecular (CUNHA, 2011; KABIR et al., 2012b; TERZOPOULOU et al., 2015). E as interações de Van der Waals, também entre as cadeias de celulose, permite a formação de regiões cristalinas, bem ordenadas. Devido à estas interações, que favorecem a formação de estruturas cristalinas altamente ordenadas, a celulose torna-se completamente insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos (SILVA et al., 2009; KHALIL; BHAT; YUSRA, 2012).

Figura 2.8 - Representação esquemática das interações (a) intramolecular e (b) intermolecular na celulose.



Fonte: Adaptada de Cunha (2011).

A partir das interações inter e intramoleculares, são formadas estruturas primárias organizadas, denominadas fibrilas, originando assim a parede celular vegetal, na qual estão dispostas as macro e as microfibrilas. A Figura 2.9 apresenta a estrutura supramolecular da celulose onde ocorre esta formação.



Figura 2.9 - Estrutura supramolecular da celulose para as fibras vegetais.

Fonte: Adaptada de Rojas, Bedoya e Ciro (2015).

Nas fibras lignocelulósicas, as macrofibrilas são descritas como um feixe de microfibrilas, as quais apresentam-se ligadas umas à outras por hemicelulose, polímeros amorfos provenientes de diferente açúcares e pectinas, envoltas por lignina. Já as microfibrilas são o arranjo de diversas moléculas de celulose empacotadas, compostas por *n* unidades de glicose (SILVA; D'ALMEIDA, 2009; TAIPINA, 2012; MENON; RAO, 2012). Estas microfibrilas são o menor agregado de cadeias de celulose, formadas por arranjos cristalinos separados por domínios amorfos (JOHN; THOMAS, 2008; GURUNATHAN; MOHANTY; NAYAK, 2015). As dimensões das microfibrilas são dependentes da fonte celulósica (ZHAO et al., 2007).

A variação na conformação ou no empacotamento das cadeias de celulose, devido às interações de hidrogênio, proporciona a formação de diferentes polimorfos, que podem ser interconvertidos por vários processos de tratamento. Sete formas cristalinas foram identificadas para celulose, as quais são designadas como I α , I β , II, III_I, III_I, IV_I e IV_{II}, com repetição das unidades monoméricas a cada 1,03 nm (SILVA; D'ALMEIDA, 2009; OGEDA; PETRI, 2010; PEREIRA et al., 2015). A Figura 2.10 esquematiza a interconversão para os diferentes polimorfos da celulose.



Figura 2.10 - Transformação da celulose nativa em seus respectivos polimorfos.

Fonte: Adaptada de Silva e D'Almeida (2009).

Dentre os diferentes polimorfos identificados na celulose, os mais comuns e, consequentemente, os mais estudados são os tipo I e II. A celulose I, ou celulose nativa, é a base da estrutura cristalina na célula unitária, a qual encontra-se sob as formas I α e I β . A celulose I α é o componente principal produzido por bactérias e fungos, com uma célula unitária triclínica. E a celulose I β é a forma cristalina majoritária presente em plantas superiores, com estrutura monoclínica. Em ambas as estruturas, as cadeias de celulose estão orientadas paralelamente, variando-se somente a intensidade e os planos, nos quais ocorrem as interações de hidrogênio. A proporção entre as frações dos polimorfos I α e I β está relacionada com a origem (SILVA; D'ALMEIDA, 2009; OGEDA; PETRI, 2010; TAIPINA, 2012).

A celulose tipo II é a mais estável termicamente e pode ser formada a partir da mercerização (tratamento alcalino) ou regeneração (solubilização seguida de precipitação) da celulose nativa. A maior estabilidade deste polimorfo, em relação às interações de hidrogênio, está associada à orientação das cadeias de celulose: paralela (tipo I) e antiparalela (tipo II). A transição da estrutura do tipo I para o tipo II é irreversível (OGEDA; PETRI, 2010).

O polimorfo III pode ser obtido por um processo reversível, a partir das celuloses I e II, via tratamento com amônia líquida, dando origem às estruturas III_I e III_{II}. E o polimorfo IV pode ser formado aquecendo-se a celulose III com glicerol à 206 °C. As formas IV_I e IV_{II} são geradas a partir da celulose III_I e III_{II}, respectivamente (KLEMM et al., 2005; OLIVEIRA, 2007).

Um contraponto na utilização das fibras vegetais em compósitos poliméricos é o seu caráter altamente hidrofílico, o qual afeta diretamente a interface fibra/matriz (KHALIL; BHAT; YUSRA, 2012; ALBINANTE; PACHECO; VISCONTE, 2013; GURUNATHAN; MOHANTY; NAYAK, 2015). Tal natureza hidrofílica promove uma fraca adesão interfacial, devido à elevada absorção de umidade, conduzindo à alterações dimensionais das próprias fibras e, consequentemente, no desempenho mecânico do respectivo compósito (FIORE; DI BELLA; VALENZA, 2015; YAN; KASAL; HUANG, 2016). Além disso, a presença de pectinas e componentes cerosos, que atuam como barreira nas fibras, também impedem sua adesão com a matriz. Visando a eficácia desta adesão, as modificações superficiais apresentam-se como uma alternativa para reduzir a natureza hidrofílica das fibras vegetais, favorecendo a compatibilidade com diversas matrizes poliméricas (KABIR et al., 2012b; FARUK et al., 2012; KHALIL; BHAT; YUSRA, 2012; PEREIRA et al., 2015).

2.3. MODIFICAÇÕES EM FIBRAS VEGETAIS

A interface fibra/matriz é a zona de difusão ou reação, na qual duas fases são quimicamente e/ou mecanicamente combinadas e desempenha um papel fundamental nas propriedades dos compósitos (KABIR et al., 2012b).

Diversas metodologias de modificação de superfície têm sido exploradas, a fim de reduzir a natureza hidrofílica das fibras vegetais. A presença dos grupos hidroxila ligados à sua estrutura favorece tais modificações, com significativa melhora em características superficiais, como adesão, molhabilidade, resistência à tração ou porosidade (BRÍGIDA et al., 2010; GEORGE; CHAE; BRESSLER, 2016). Estes tratamentos apresentam diferentes mecanismos de atuação, os quais estão diretamente correlacionados à eficiência, podendo ser classificados em físicos e químicos (GURUNATHAN; MOHANTY; NAYAK, 2015; GEORGE; CHAE; BRESSLER,

2016; ZHOU; FAN; CHEN, 2016). A seguir serão descritos as principais rotas para cada tipo de modificação.

2.3.1. Modificações físicas

Os tratamentos físicos promovem mudanças nas propriedades estruturais e superficiais das fibras, sem alterar sua composição (FARUK et al., 2012; FIORE; DI BELLA; VALENZA, 2015; NG et al., 2015). Estas mudanças estão relacionadas com a introdução de ligações cruzadas na superfície, modificação da energia de superfície e/ou geração de radicais livres e grupos reativos, os quais influenciam no ancoramento mecânico com a matriz polimérica (VÄISÄNEN et al., 2016; ZHOU; FAN; CHEN, 2016).

Dentre as diversas metodologias, as mais empregadas para fibras vegetais são as que envolvem a utilização de plasma (SARIKANAT et al., 2016), descarga corona (RAGOUBI et al., 2012), radiações γ (LI et al., 2015) e ultravioleta (UV) (ZAMAN; KHAN; KHAN, 2009) e explosão de vapor (SONIA; PRIYA DASAN, 2013).

Os tratamentos por plasma e descarga corona têm como princípio a ionização das moléculas presentes no gás, promovendo a oxidação da superfície e a alteração da energia superficial das fibras vegetais (STEPCZYÑSKA, 2015; YAN; KASAL; HUANG, 2016). O resultado consiste em um aumento tanto na polaridade quanto na rugosidade superficiais (PICKERING; ARUAN EFENDY; LE, 2016).

A utilização de radiações, γ e UV, favorece a produção de radicais nas cadeias de celulose devido à remoção de hidrogênio e grupos hidroxila, rompimento de algumas ligações C-C e cisão da cadeia, proporcionando um ganho de polaridade (ZHOU et al., 2015; ZHOU; FAN; CHEN, 2016).

A modificação por explosão de vapor fundamenta-se no aquecimento da fibra vegetal, a altas temperatura e pressão, o qual promove uma ruptura mecânica do material celulósico por meio de uma descarga violenta de vapor (explosão). Os resultados incluem superfícies mais lisas, com rigidez reduzida, além de uma melhor distribuição das fibras (SATYANARAYANA; ARIZAGA; WYPYCH, 2009; GURUNATHAN; MOHANTY; NAYAK, 2015). Assim como os tratamentos por

descarga corona e plasma, o efeito desta modificação depende do tempo, temperatura e composição dos gases envolvidos (PICKERING; ARUAN EFENDY; LE, 2016).

2.3.2. Modificações químicas

As modificações químicas baseiam-se na utilização de reagentes, os quais promovem uma reação na estrutura das fibras, com a introdução de grupos funcionais e alteração em sua composição. Tais modificações melhoraram as interações interfaciais, com redução na absorção de umidade e acréscimo na compatibilidade com a matriz (LA MANTIA; MORREALE, 2011; KABIR et al., 2012b; DATTA; KOPCZYNSKA, 2015; FIORE; DI BELLA; VALENZA, 2015; PEREIRA et al., 2015; GEORGE; CHAE; BRESSLER, 2016). As ligações envolvidas neste tipo de modificação podem ser covalente, ligação de hidrogênio ou ácido-base (ALBINANTE; PACHECO; VISCONTE, 2013).

Diversos agentes químicos são empregados para a modificação de superfície das fibras vegetais, incluindo álcalis (mercerização), ácido/anidrido acético, silanos, ácido acrílico, isocianatos, permanganato de potássio, peróxidos, éteres, ácido esteárico, agentes de acoplamento (anidrido maleico), dentre outros (LI; TABIL; PANIGRAHI, 2007; KABIR et al., 2012b; DATTA; KOPCZYNSKA, 2015; GURUNATHAN; MOHANTY; NAYAK, 2015; PICKERING; ARUAN EFENDY; LE, 2016; YAN; KASAL; HUANG, 2016). A seguir serão descritos os tratamentos com álcali (mercerização) e com ácido acético, pois estas foram as modificações químicas utilizadas no presente trabalho.

a) Mercerização

O tratamento alcalino, ou mercerização, é uma das modificações químicas mais antigas, baratas e eficazes empregadas em fibras vegetais, quando estas são aplicadas como reforço em matrizes termoplásticas e termofixas (LI; TABIL; PANIGRAHI, 2007; SANCHEZ et al., 2010; ALBINANTE; PACHECO; VISCONTE, 2013; GURUNATHAN; MOHANTY; NAYAK, 2015). Segundo ASTM D1695-07, a mercerização pode ser definida como um processo no qual as fibras vegetais são submetidas a uma interação com solução aquosa relativamente concentrada de uma base forte, a fim de promover grande intumescimento, resultando em alterações estruturais, dimensionais, morfológicas e mecânicas das mesmas.

Neste tratamento, usualmente com NaOH, a modificação mais importante ocorrida é o rompimento das ligações de hidrogênio, devido à ionização dos grupos hidroxila presentes em vários componentes das fibras (LI; TABIL; PANIGRAHI, 2007; KABIR et al., 2012b; NG et al., 2015; ZHOU; FAN; CHEN, 2016). A Figura 2.11 apresenta a reação esquemática para a mercerização.

Figura 2.11 - Reação global para o tratamento alcalino.

 $\mathbf{R} - \mathbf{O} - \mathbf{H} + \mathbf{N}\mathbf{a}^+$: $\mathbf{O}\mathbf{H} \longrightarrow \mathbf{R} - \mathbf{O}$: $\mathbf{N}\mathbf{a}^+ + \mathbf{H}_2\mathbf{O} + \mathbf{impurezas}$

Sendo: \mathbf{R} = celulose.

Fonte: Produção da autora.

A mercerização remove grande parte da lignina, além de hemicelulose, ceras e óleos que recobrem a superfície externa da parede celular das fibras vegetais (FARUK et al., 2012; FIORE; DI BELLA; VALENZA, 2015; GURUNATHAN; MOHANTY; NAYAK, 2015), influenciando na composição química, no grau de polimerização e na orientação dos cristais de celulose (BOGOEVA-GACEVA et al., 2007; KALIA et al., 2013; LI; TABIL; PANIGRAHI, 2007). Devido ao rompimento das ligações de hidrogênio, há mudança na orientação da celulose cristalina altamente empacotada, com formação de regiões amorfas, as quais proporcionam maior acessibilidade para outros agentes químicos (KABIR et al., 2012b; ZHOU; FAN; CHEN, 2016). A Figura 2.12 exibe uma representação esquemática para a estrutura da fibra celulósica antes e após o tratamento alcalino.



Figura 2.12 - Estrutura das fibras (a) sem tratamento e (b) com tratamento alcalino.

Fonte: Adaptada de Kabir et al. (2012b).

Durante o processo, a hemicelulose solubiliza-se à baixas concentrações de álcali. Em tais condições, a lignina sofre hidrólise básica com a quebra das ligações éter entre as unidades de fenilpropano, formando grupos fenólicos, responsáveis por sua solubilização (ALBINANTE; PACHECO; VISCONTE, 2013). A Figura 2.13 representa a hidrólise com alguns dos componentes fenólicos formados.

Figura 2.13 - Hidrólise básica da lignina.



Fonte: Adaptada de Albinante, Pacheco e Visconte (2013).

Após o tratamento alcalino, há um aumento da rugosidade com maior exposição da superfície das fibras, tornando os grupos hidroxila mais acessíveis, favorecendo a aderência mecânica com a matriz (LI; TABIL; PANIGRAHI, 2007; FARUK et al., 2012; FIORE; DI BELLA; VALENZA, 2015). Além disso, com a eliminação da hemicelulose, a qual apresenta caráter hidrofílico, há uma redução na capacidade de absorção de umidade das fibras, o que permite uma melhor adesão interfacial (DITTENBER; GANGARAO, 2012).

Na mercerização, parâmetros como tipo e concentração da solução alcalina, temperatura e tempo de tratamento afetam diretamente a eficiência da modificação (MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2001; ALBINANTE; PACHECO; VISCONTE, 2013; PEREIRA et al., 2015). Por exemplo, uma alta concentração de álcali, acima da condição ótima, pode enfraquecer ou até mesmo danificar as fibras (GURUNATHAN; MOHANTY; NAYAK, 2015).

Neste contexto, diversos estudos têm sido desenvolvidos, a fim de avaliar quais as melhores condições deste tratamento aplicadas à gama de fibras vegetais disponíveis.

Sanchez et al. (2010) empregaram o tratamento alcalino em fibras de bagaço de cana-de-açúcar e verificaram a influência da modificação nas propriedades de compósitos com resinas de poliéster insaturado. As fibras foram tratadas com sol. NaOH (10 % m/m), por 24 h, a temperatura ambiente. Os compósitos foram preparados mediante a mistura manual do reforço com a matriz, na proporção de 15 % m/m de fibras com e sem tratamento. Os resultados indicaram uma melhora nas propriedades de impacto, com aumento do módulo de elasticidade em flexão, sem alteração significativa do módulo de elasticidade em tração dos compósitos, em relação à resina pura. Além de favorecer a compatibilidade com a matriz, o tratamento aumentou a estabilidade térmica das fibras de bagaço.

Venkateshwaran; Perumal; Arunsundaranayagam (2013), por sua vez, reportaram o efeito das diferentes concentrações de NaOH (0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10; 15 e 20 %) sobre as propriedades mecânicas dos compósitos de epóxi/fibras de bananeira. Segundo os autores, o aumento da concentração de álcali danificou a superfície das fibras, além de reduzir as propriedades mecânicas dos compósitos. Os resultados indicaram que NaOH a 1 % promove um aumento em aproximadamente 50 % nas propriedades mecânicas, quando comparadas aos demais compósitos, sendo esta a melhor condição de tratamento alcalino.

Mahjoub et al. (2014) estudaram as diferentes condições de tratamento alcalino, aplicadas às fibras de kenaf e o seu efeito nas propriedades destas fibras. As fibras foram imersas em solução de NaOH (5 %, 7 %, 10 % e 15 %), por um período de 1, 3 e 24 h. Segundo os autores, os tratamentos com as concentrações de 10 % e 15 %, danificaram a textura da fibra, a qual apresentou-se muito mais fina e frágil, em relação à fibra não tratada. Além disso, a resistência à tração diminuiu com o aumento tanto da concentração de NaOH quanto com o tempo de imersão, sendo a melhor condição 5 % e 3 h de imersão.

Fiore; Di Bella; Valenza (2015) também avaliaram as diferentes condições de mercerização para as fibras de kenaf e a influência destas modificações nas propriedades mecânicas dos compósitos com matriz epóxi. As fibras foram tratadas com sol. NaOH 6 % m/m para os tempos de imersão de 48 e 144 h. Os resultados indicaram que o tratamento com tempo de imersão de 48 h melhorou as propriedades mecânicas dos compósitos, devido à completa remoção dos componentes amorfos da superfície, favorecendo a compatibilidade com a matriz.

A combinação entre diferentes tratamentos químicos também apresenta-se como alternativa no aumento da adesão interfacial. Neste contexto, Orue et al. (2016) trataram as fibras de sisal por dois tratamentos diferentes (mercerização e silanização) e a combinação de ambos, a fim de verificar o resultado de tais tratamentos nas propriedades de tração das fibras e dos respectivos compósitos à base de poli(ácido láctico) (PLA). Os valores de resistência à tração e módulo de elasticidade das fibras diminuíram em 55 % e 30 %, respectivamente, após a combinação entre os tratamentos de mercerização e silanização. Em todos os compósitos contendo as fibras tratadas com álcali e álcali/silano, as propriedades mecânicas foram magnificadas em relação aos compósitos com as fibras sem tratamento e tratadas somente com silano. A presença de álcali no tratamento aumentou a rugosidade da superfície, favorecendo a aderência mecânica.

b) Acetilação

A acetilação é um método para modificação de superfície que causa a plastificação das fibras de celulose, aumentando sua hidrofobicidade (LI; TABIL;

PANIGRAHI, 2007; KABIR et al., 2012b; GURUNATHAN; MOHANTY; NAYAK, 2015). Esta modificação baseia-se em uma reação de esterificação na qual os grupos hidroxila presentes na lignina e hemicelulose (fração amorfa) são substituídos por grupos acetila (CH₃CO). A reação ocorre preferencialmente na região amorfa uma vez que a estrutura da celulose apresenta-se altamente empacotada, devido às ligações de hidrogênio, impedindo a difusão do reagente de acetilação (BOGOEVA-GACEVA et al., 2007; ALBINANTE; PACHECO; VISCONTE, 2013; KALIA et al., 2013; ZHOU; FAN; CHEN, 2016).

Em geral, a reação ocorre à altas temperaturas, com ácido acético (CH₃COOH) ou anidrido acético (C₄H₆O₃) como reagentes. Entretanto, com a finalidade de acelerar a reação e maximizar o grau de acetilação, pode-se utilizar catalisadores como os ácidos sulfúrico (H₂SO₄) ou nítrico (HNO₃) (KABIR et al., 2012b; GURUNATHAN; MOHANTY; NAYAK, 2015; ZHOU; FAN; CHEN, 2016). A Figura 2.14 apresenta as reações de acetilação com e sem catalisador.

Figura 2.14 - Reações de acetilação: (a) com catalisador e (b) sem catalisador.



Fonte: Adaptada de Kabir et al. (2012b).

Ao final da acetilação, as fibras apresentam-se hidrofóbicas, com uma superfície rugosa, porém com menor número de vazios (KABIR et al., 2012b; ZHOU; FAN; CHEN, 2016). Tais características favorecem a aderência mecânica, bem como aumentam a dispersão das fibras com a matriz (GURUNATHAN; MOHANTY; NAYAK, 2015; YAN; KASAL; HUANG, 2016). Em alguns trabalhos, foi relatado que a acetilação melhora as propriedades térmicas, além de contribuir também na remoção de pectinas (GEORGE; CHAE; BRESSLER, 2016).

Kabir et al. (2012a) preparam compósitos tipo sanduíche com fibras de cânhamo e resina de poliéster. Para tal, foram utilizados diferentes tratamentos químicos, tais como mercerização, silanização e acetilação. De acordo com os resultados de microscopia, as fibras acetiladas apresentaram sua superfície altamente rugosa e exibiram um aumento da temperatura de degradação, além de uma melhoria nas propriedades de resistência para os respectivos compósitos.

Com o objetivo de melhorar a dispersão de celulose microcristalina (CMC) em uma matriz de poli(ácido lático) (PLA) para a produção de compósitos, Mukherjee et al. (2013) empregaram a acetilação como metodologia para modificação de superfície. Neste trabalho, a CMC foi tratada com cloreto de acetila, em meio de piridina em atmosfera inerte e precipitada com etanol. Os compósitos foram preparados com diferentes quantidade de CMC (1 a 5 % m/m) e posteriormente caracterizados. De acordo com os resultados observados, a quantidade de 2,5 % m/m apresentou-se como valor ótimo, com relação à dispersão, pois acima deste valor há a aglomeração de CMC na matriz de PLA. O comportamento térmico também foi avaliado e demonstrou que a cristalinidade de todos os compósitos com CMC acetilada aumentou em relação aos compósitos com CMC sem tratamento, também com valor ótimo de 2,5 % m/m. Os autores concluíram que a CMC acetilada é uma forte candidata para atuar como agente nucleante na preparação de compósitos à base de PLA, os quais podem ser destinados à aplicações biomédicas.

Em outro estudo, porém desenvolvido por Hu et al. (2015), nanocristais de celulose foram extraídos, a partir do línter de algodão, via hidrólise ácida e posteriormente acetilados com anidrido acético. Estes nanocristais foram introduzidos em matriz de poli(succinato de butileno) (PBS) para o desenvolvimento de espumas biodegradáveis, com diferentes quantidades do reforço (0, 1, 2, 3, 5, 7, 10 % m/m). Baseado nos resultados, as alterações nas quantidades de nanocristais acetilados influenciaram diretamente no tamanho das células e na densidade das espumas. A adição de 5 % m/m foi a proporção que apresentou os melhores resultados em propriedades mecânicas, cristalinidade e morfologia celular. Os autores acreditam que

estes materiais apresentam grande potencial para a substituição de espumas à base de petroquímicos.

2.4. FIBRA DE BANANEIRA

Das inúmeras fibras vegetais disponíveis, a fibra de bananeira destaca-se devido ao alto índice na produção do fruto no país, com uma safra de 6,96 milhões de toneladas em 2016 (IBGE, 2017). A elevada safra e sua estabilidade ao longo dos anos reflete tanto no mercado financeiro, como na geração de grandes quantidades de subprodutos, os quais podem ser aplicados em diversos setores, tais como: artesanal, científico e tecnológico. A Figura 2.15 apresenta o índice de safra no Brasil, nos últimos 11 anos, segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE).



Figura 2.15 - Índice de safra da banana de 2006 a 2016.

Fonte: IBGE (2016).

O alto índice de safra e a facilidade de cultivo devido ao clima tropical, proporcionam ao Brasil o quinto lugar na produção mundial de banana. Segundo dados correspondentes ao mês de jan/2017, as regiões Sudeste e Nordeste, somadas, são responsáveis por 65 % da produção nacional, sendo o estado da Bahia o maior produtor com 1004000 t, seguido por São Paulo com 985332 t (IBGE, 2017).

As bananeiras são plantas herbáceas, pertencentes à família *Musacease*, gênero *Musa*. A família *Musaceae* inclui cerca de 40 espécies, as quais são distribuídas entre três gêneros: *Musa*, *Musella*, e *Ensete* (BENÍTEZ et al., 2013). De origem asiática, são cultivadas principalmente pelos seus frutos, os quais são um dos mais utilizados na alimentação humana (TELI; VALIA, 2013; PAPPU et al., 2015). Em geral, as bananeiras podem ser divididas, segundo a representação esquemática exibida na Figura 2.16.



Figura 2.16 - Representação esquemática de uma bananeira.

Fonte: Produção da autora.

Após a colheita do fruto, o qual constitui apenas 12 % em peso da planta, grandes quantidades de resíduos são produzidas, tais como ráquis, pseudocaule, folhas e engaço (ZULUAGA et al., 2007; ELANTHIKKAL et al., 2010; PAPPU et al., 2015). Apesar do emprego destes rejeitos na adubação dos solos, quando acumulados em abundância facilitam a proliferação de fungos e insetos devido à umidade local, prejudicando a plantação (BECKER et al., 2011; ZIMMERMANN et al., 2014). Outras possibilidades para a utilização de cascas, folhas e pseudocaule, por exemplo, incluem sua transformação em matéria orgânica para incorporação ao solo; alimentos para os ruminantes (feno) e como substrato para a produção de biomassa (PAPPU et al., 2015).

Entretanto, tais subprodutos também constituem uma fonte importante de fibras, com potencial aplicação em compósitos poliméricos.

As fibras de bananeira podem ser obtidas a partir do pseudocaule, o qual é constituído pelo conjunto rígido de bainhas foliares sobrepostas, sendo possível extrair cinco tipos diferentes de fibras, desde a mais áspera até a de textura mais fina (OLIVEIRA, 2007; ALBINANTE et al., 2012; BENÍTEZ et al., 2013). De acordo com a literatura, grande parte dos trabalhos utiliza o pseudocaule da bananeira como fonte de celulose para aplicação em compósitos, além de tratamentos químicos mais agressivos tanto para a fibra quanto para o meio ambiente. Contudo, poucos trabalhos são relatados nos quais empregam-se outros componentes da planta, com tratamentos químicos superficiais.

2.5. FIBRA DE BANANEIRA E SUAS POTENCIAIS APLICAÇÕES

O interesse em compósitos reforçados com fibras vegetais torna-se cada vez mais atrativo devido às inúmeras pesquisas, aplicações industriais e à variedade de fibras vegetais disponíveis (RAMACHANDRAN; BANSAL; RAICHURKAR, 2016). Dentre as diversas fibras, as fibras de bananeira evidenciam-se devido à potencialidade de aplicações, principalmente em compósitos. Vários setores, tais como, biomédico, alimentício, eletroeletrônico, construção civil, automobilístico, etc são relatados como os principais campos de aplicação para as fibras de bananeira (PAPPU et al., 2015).

A utilização de partículas de celulose em escala nanométrica como reforço em compósitos poliméricos teve início há duas décadas. Trabalhos envolvendo diferentes metodologias para isolamento do componente celulósico, tanto na forma de microfibras ou microfibrilas quanto cristais ("*whiskers*" ou "*nanowhiskers*") têm sido reportados.

Zuluaga et al. (2007) descreveram a extração de microfibras de celulose, a partir do ráquis da bananeira, pela combinação de tratamentos químicos e mecânicos. Os autores observaram que o tipo de tratamento influenciou diretamente a morfologia das microfibras. Isto é, com o tratamento químico foram obtidos agregados curtos de celulose microcristalina, enquanto pelo processo mecânico (homogeneização a alta pressão) foram obtidas microfibras individualizadas. Em estudo semelhante Elanthikkal et al. (2010) produziram microfibras de celulose a partir de resíduos de bananeira, visando aplicações biomédicas. O estudo avaliou as diferentes condições de hidrólise ácida, nas quais estes resíduos foram submetidos. Inicialmente, os resíduos foram pré-tratados com NaOH (1 mol.L⁻¹, à 80 °C por 4 h) e, em seguida, branqueados com solução de hipoclorito de sódio (NaOCl, 5 %, à 80°C, por 3 h), para remoção dos componentes amorfos. Posteriormente, o material pré-tratado foi hidrolisado com H_2SO_4 e os efeitos da temperatura, tempo e concentração do ácido sobre as propriedades das microfibras foram avaliados. Baseado nos resultados, a estabilidade das suspensões de celulose foi diretamente influenciada pela temperatura e concentração de ácido. A diminuição nas dimensões das microfibras também foi afetada pela concentração de ácido, assim como pelos métodos de secagem. Por outro lado, o tempo de hidrólise não apresentou efeito significativo nas propriedades das microfibras. A partir da hidrólise ácida os autores obtiveram celulose com maior cristalinidade, comparada à celulose isolada pós mercerização e branqueamento.

Ibrahim et al. (2010) avaliaram as propriedades físico-químicas e mecânica das fibras de bananeira (pseudocaule) e de seus compósitos de polietileno de alta densidade (PEAD). Para a modificação das fibras foram utilizadas duas rotas de tratamento: alcalino (NaOH, 10 % m/m, 170 °C) por 3 h e explosão de vapor (220 °C) por 240 s. Os compósitos foram preparados em diferentes frações mássicas (20, 40 e 60 %), para ambas as fibras modificadas, com e sem anidrido maleico (AM) como agente compatibilizante. De acordo com os autores, os compósitos contendo 20 % de fibras com ambos os tratamentos e com AM apresentaram os melhores resultados de resistência à tração, devido à melhor adesão entre fibras/matriz, em relação às fibras sem tratamento. Com o aumento da fração mássica de fibras, também observaram uma diminuição na flexibilidade, devido à redução na aderência com a matriz polimérica. Comparando-se os tratamentos utilizados, com a explosão a vapor foram obtidas partículas menores (microfibrilas) com um maior índice de cristalinidade, resultado refletido nos compósitos.

Deepa et al. (2011) também utilizaram a metodologia de explosão a vapor combinada aos tratamentos químicos para extração de nanofibras de bananeira. As fibras foram tratadas com NaOH em autoclave por 1 h, branqueadas e, por fim, hidrolisadas. Os resultados apresentados evidenciaram uma redução no diâmetro, um aumento na estabilidade térmica e alto índice de cristalinidade das nanofibras, devido à combinação de explosão a vapor e hidrólise ácida. De acordo com os autores, tais propriedades tornam este material adequado para aplicação como reforço em compósitos.

Em outro trabalho, Merlini; Soldi; Barra (2011) relataram as propriedades térmica e mecânica de compósitos de poliuretano (PU), proveniente do óleo de mamona e fibras de bananeira (pseudocaule). Neste trabalho os autores avaliaram o comprimento das fibras (20 e 30 mm), a fração volumétrica (5, 10 e 15 % vol) e o tratamento químico nas fibras com solução de hidróxido de sódio (NaOH, 2,5 mol.L⁻¹) por 1 h. Segundo os autores, as fibras tratadas apresentaram altas resistência à tração e ao cisalhamento, em comparação às fibras sem tratamento. O comprimento e fração volumétrica ótimos, nos quais foram obtidos os máximos valores de resistência à tração e módulo de elasticidade foram de 30 mm e 15 % vol, respectivamente, em ambas as fibras com e sem tratamento. Outro ponto observado foi o aumento da transição vítrea (T_g) com o aumento da fração volumétrica de fibras, o qual pode estar associado à diminuição da mobilidade das cadeias com a incorporação das fibras de bananeira devido às interações interfaciais. Baseado nos resultados, os autores concluíram que as fibras de bananeira podem ser utilizadas como eficiente agente de reforço na matriz estudada.

As propriedades mecânicas e térmicas também foram estudas por Shih; Huang (2011), porém em compósitos de poli(ácido lático) (PLA) e fibras de bananeira. As fibras, tratadas com NaOH, foram inseridas à matiz após a compatibilização com silano, nas proporções de 20, 40 e 60 % m/m. A incorporação de 40 % m/m de fibras de bananeira aumentou a estabilidade térmica e as resistências à tração e flexão dos compósitos, em aproximadamente duas vezes, em relação à matriz pura. Com estes resultados, os autores concluíram que a adição de fibras à matriz pode reduzir custos de fabricação dos compósitos.

Benítez et al. (2013) estudaram o efeito dos tratamentos químicos nas propriedades mecânicas e térmicas das fibras de bananeira das Canárias (pseudocaule) para aplicação em compósitos processados por moldagem por injeção. Hidróxido de sódio (0,1, 1,0 e 4,0 eq.L⁻¹) e AM, sob diferentes condições de pressão (atmosférica e 129 kPa) e temperatura (ambiente e 107 °C), foram utilizados para tratar a fibra. Segundo os autores, a influência da pressão foi mais relevante do que a concentração de NaOH, pois com o aumento da concentração não foram observadas melhorias tanto no comportamento térmico, quanto mecânico. Apesar da modificação com AM proporcionar um aumento na estabilidade térmica da fibra, as propriedades mecânicas não apresentaram alterações significativas. Os autores concluíram que a concentração de NaOH de 1,0 eq.L⁻¹ com pressão à 129 kPa exibiu os melhores resultados para as propriedades térmicas, sem diminuição no comportamento mecânico. Além disso, a resistência à tração e módulo de elasticidade para esta espécie de fibra de bananeira são mais elevados, quando comparados à outras fibras, tornando-as hábeis para utilização como reforço.

Com a finalidade de redução de custos nos tratamentos empregados para as fibras lignocelulósicas, Pereira et al. (2013) propuseram utilizar somente lavagens com água destilada. Após o processo de lavagem, as fibras das cascas da banana (5 e 10 % m/m) foram misturadas com PEAD para avaliação das características físico-químicas dos materiais obtidos. Segundo os resultados, as fibras lavadas com água exibiram redução de grande parte dos componentes amorfos (impurezas), menor índice de cristalinidade e aumento da estabilidade térmica, quando comparadas às fibras não lavadas. Nos compósitos, a adição de 5 % m/m das fibras lavadas proporcionou um aumento na resistência à tração e no módulo de elasticidade, comparados à matriz pura, confirmando sua atuação como agente de reforço. Entretanto, com 10 % de fibras há diminuição destes valores, devido à redução da adesão na interface fibra/matriz.

Zimmermann et al. (2014) utilizaram diferentes concentrações de NaOH (1, 5 e 10 % m/v) para modificação química das fibras de bananeira, com o objetivo de avaliar seu efeito nas propriedades de compósitos expandidos de poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA). Os resultados indicaram que o tratamento alcalino promove a extração dos componentes amorfos, porém altas concentrações de NaOH (10 % m/v) ocasionaram efeitos degradativos na fibra, além de perdas nas propriedades mecânicas de resistência à tração dos compósitos. Com o aumento de fibras nos compósitos expandidos há um decréscimo das propriedades mecânicas, com a diminuição da densidade devido ao

aumento dos espaços vazios no interior dos compósitos. Entretanto, foram observadas que as propriedades mecânicas específicas de resistência ao rasgo (ASTM D 62400) exibiram os melhores resultados com 10 % m/m de fibras.

Gonçalves et al. (2015) estudaram as propriedades físico-químicas da banana roxa (*Musa velutina*), visando sua aplicação como reforço em compósitos. As fibras, extraídas do pseudocaule, foram tratadas com NaOH (5 % m/v), por 1 h em temperatura ambiente. Os resultados evidenciaram a eficiência do tratamento alcalino, com remoção de 36 % de hemicelulose e 67 % de lignina, em relação à fibra bruta, com aumento na cristalinidade. As análises de FTIR confirmam o desaparecimento de bandas referentes aos componentes amorfos e nas micrografias foi observada uma superfície mais lisa, sem impurezas, com exposição das fibrilas de celulose. Os autores concluíram que esta espécie de fibra de bananeira tem potencial para aplicação como reforço em matrizes poliméricas, não só por estes resultados, mas também pelas propriedades mecânicas magnificadas após a modificação.

Paul; Kanny; Redhi (2015) utilizaram a seiva da bananeira para sintetizar uma bio-resina, objetivando a preparação de compósitos contendo fibras de bananeira (pseudocaule) como reforço. A bio-resina foi obtida a partir de uma blenda formada pela seiva, propilenoglicol e AM. Para efeito de comparação também foi preparada uma resina de controle, porém sem a seiva. Os compósitos foram confeccionados sob a forma de painéis, contendo duas camadas de fibra (30 % m/m) e a respectiva resina, pelo método de moldagem por infusão. Os painéis permaneceram sob cura por 24 h e pós-curados a 80 °C por 3 h. De acordo com os testes mecânicos, a adição de seiva de bananeira à resina promoveu um aumento de 15 % da resistência à tração, 12 % no módulo de elasticidade e 25 % no módulo de flexão nos compósitos, quando comparados aos painéis produzidos sem seiva. O compósito contendo seiva também exibiu uma melhora na estabilidade térmica, com um aumento na sua temperatura de transição vítrea, assim como uma melhor compatibilidade com as fibras. Por fim, os testes de degradação revelaram um aumento de 21 % no diâmetro da zona de crescimento de fungos para os compósitos contendo a seiva, confirmando a formação de um biocompósito. Em estudo anterior, os mesmos autores relataram o desenvolvimento e as propriedades físico-químicas da bio-resina, visando aplicações destinadas ao interior de veículos, tais como suportes de painel, guarnição da porta interna, etc (PAUL; KANNY; REDHI, 2013).

Fibras de origem mineral como, por exemplo o asbesto ou amianto, apresentam propriedades que as tornam atrativas para diversas aplicações, tais como, estabilidade térmica, resistência ao calor, baixa condutividade elétrica, etc (SHRIVER; ATKINS, 2008). Apesar de amplamente utilizadas em compósitos, atualmente são evitadas e proibidas em muitos países, por problemas relacionados à saúde, os quais estão associados desde doenças respiratórias até câncer de pulmão (IDRIS et al., 2015; XIE et al., 2015; PICKERING; ARUAN EFENDY; LE, 2016).

Neste contexto, Idris et al. (2015) propuseram a substituição de asbestos por cascas de banana para a produção de pastilhas de freio. Neste trabalho foram utilizados dois tipos de cascas de banana: não carbonizada e carbonizada à 1200 °C. As amostras de pastilhas de freio foram preparadas mediante a mistura de resina fenólica com ambos os tipos de cascas, em diferentes proporções. Os moldes foram obtidos por prensagem a quente à 150 °C (pressão de 9,81x10⁷ Pa, por 2 min) e curados a 130 °C por 8 h. Baseado nos resultados, as amostras contendo 25 % m/m de cascas não carbonizadas e 30 % m/m de cascas carbonizadas exibiram os melhores resultados em termos de resistência à compressão, dureza e gravidade específicas, assim como nos testes de absorção de óleo e água e taxa de desgaste. Segundo os autores, o resultado desta pesquisa é um indicativo que as partículas de cascas de banana podem ser utilizadas como um substituto para o amianto satisfatoriamente.

As fibras de bananeira também apresentaram-se como promissores adsorventes na remoção de óleos e metais pesados. Cascas de banana foram utilizadas por Memon et al. (2009) para adsorção de íons Cr^{4+} em efluentes industriais. Os autores observaram uma capacidade máxima de adsorção de aproximadamente 132 mg/g, sendo este o maior valor encontrado, dentre os diversos estudos direcionados à remoção de íons cromo.

Anwar et al. (2010) também utilizaram cascas de banana como adsorvente e avaliaram sua eficiência, porém na remoção dos íons Cd^{2+} e Pb^{2+} . Baseado nos resultados, a capacidade máxima de adsorção para os metais cádmio foi 5,71 mg/g e de 2,18 mg/g para o chumbo. Segundo os autores, este estudo confirma a eficácia das

cascas de banana na remoção de metais pesados em águas residuais e efluentes industriais.

Teli; Valia (2013), por sua vez, relataram a utilização de fibras de bananeira modificadas quimicamente para promover a absorção de óleo. Inicialmente, as fibras de bananeira foram esterificadas com anidrido acético, visando a diminuição da hidrofilicidade e, em seguida, caracterizadas. De acordo com os resultados, a esterificação apresentou-se eficiente na redução da hidrofilicidade das fibras de bananeira, as quais exibiram uma capacidade máxima de absorção de 18 g de óleo/g de fibra, com um reciclo de três vezes. Além de evidenciarem vantagens como baixo custo e alta capacidade de absorção, os autores concluíram que estas fibras modificadas poderiam ser utilizadas na recuperação de óleo em derramamentos. Trabalho similar também foi reportado por Shang et al. (2016), no qual a capacidade máxima de absorção de óleo foi de 32 g de óleo/g de fibra.

A combinação de dois ou mais materiais possibilita a obtenção de uma série de propriedades intrínsecas. Este efeito, denominado hibridização, apresenta-se promissor em compósitos, pela combinação de diferentes tipos de fibras de reforço em uma mesma matriz (KUMAR et al., 2016). A partir de uma seleção adequada das fibras, as características individuais destes reforços podem ser exploradas e os custos do compósito final podem ser reduzidos (IDICULA; JOSEPH; THOMAS, 2010; PICKERING; ARUAN EFENDY; LE, 2016). Devido às suas propriedades mecânicas elevadas, as fibras de bananeira podem ser facilmente combinadas a outros tipos de fibras. tanto naturais quanto sintéticas (RAMACHANDRAN; BANSAL; RAICHURKAR, 2016).

Idicula; Joseph; Thomas (2010) reportaram um efeito positivo nas propriedades mecânicas em compósitos de poliéster, reforçados com fibras curtas de banana/sisal, devido à adição de fibras de bananeira. Segundo os autores, a distribuição das fibras influenciou as propriedades de tração, principalmente com o aumento do número de camadas de fibras de bananeira, com os maiores valores de tração e flexão observados na proporção 3:1 banana/sisal.

Boopalan; Niranjanaa; Umapathy (2013) avaliaram as propriedades mecânicas e térmicas de compósitos (resina epóxi) reforçados com fibras de juta e bananeira *in*
natura. Os compósitos foram processados por moldagem, com diferentes proporções mássicas entre as fibras de juta/bananeira (100/0, 75/25, 50/50, 25/75 e 0/100) e submetidos a testes de tração, flexão, impacto, térmico e absorção de água. Segundo os autores, a adição de fibra de bananeira promoveu um aumento na resistência à tração (17 %), flexão (4,3 %) e resistência ao impacto (35,5 %). Entretanto, somente a composição com 50 % m/m de fibra de bananeira apresentou os melhores resultados nos testes mecânicos e térmicos, com o menor índice de absorção de umidade.

Alavudeen et al. (2015) relataram o efeito da distribuição das fibras de bananeira e kenaf, incorporadas randomicamente e sob a forma de tecidos (plano e trançado), em uma matriz de poliéster. O estudo avaliou as propriedades mecânicas dos compósitos contendo os reforços individuais e híbridos, em ambas as formas de distribuição. Paralelamente, este estudo também avaliou o efeito dos tratamentos químicos com NaOH e lauril sulfato de sódio (LSS), em diferentes concentrações (5, 10 e 15 % m/v) e tempos (2, 4, 6 e 8 h). Ambas as modificações químicas proporcionaram às fibras maior resistência mecânica e adesão, porém a condição ótima adotada para a continuidade do estudo foi 10 % de LSS por 8 h devido aos melhores resultados. Para as diferentes formas de tecido, o tipo liso demonstrou as melhores propriedades de resistência à tração, comparado ao tipo trançado. Já a máxima resistência mecânica foi observada nos tecidos lisos, porém formados pelo reforço híbrido, diferentemente dos compósitos contendo as fibras distribuídas randomicamente. Os autores concluíram que as propriedades mecânicas dos compósitos reforçados com tecido híbrido aumentaram após a adição de fibras de bananeira, evidenciando a superioridade destas fibras em relação às fibras de kenaf.

Em outro trabalho, Kumar et al. (2016) avaliaram o efeito da porcentagem relativa e distribuição das fibras de bananeira (B) e coco (C), como reforço híbrido, nas propriedades vibracionais e mecânicas de compósitos em matriz de poliéster. Neste estudo, as fibras curtas de bananeira (~ 4 mm de comprimento) e fibras de coco (tecido) foram tratadas via mercerização (NaOH, 1 eq.L⁻¹). Posteriormente, as fibras foram dispostas em diferentes padrões de camadas (CBC, CCB, BCB e BBC), mantendo-se a mesma % m/m total de fibras. Testes de tração, flexão e de impacto, juntamente com as características vibracionais e de amortecimento foram avaliados, visando aplicações automotivas. Os autores observaram que a distribuição das fibras influenciou significativamente as propriedades mecânicas e proporcionou alterações na rigidez, refletidas nos testes vibracionais. O compósito CBC exibiu a maior resistência à flexão e o maior valor de amortecimento, indicando uma melhor capacidade de absorção de energia, devido à estrutura porosa da fibra de coco. Já o compósito BBC apresentou a maior resistência à tração e flexão. Segundo os autores, os compósitos com maior porcentagem relativa de fibras de bananeira exibiram propriedades mecânicas magnificadas, destacando as características intrínsecas desta fibra.

Ramachandran; Bansal; Raichurkar (2016) também estudaram a combinação de fibras curtas (2-4 mm) de bananeira, bambu e linho, adicionadas à resina epóxi, randomicamente. Neste estudo, foram preparadas diferentes proporções mássicas dos compósitos, sendo designadas como A (90:10, resina/bambu), B (90:5:5, resina/bambu/banana) e C (90:5:5, resina/bambu/linho). Os compósitos foram caracterizados por testes de impacto (Izod e Charpy), de dureza Rockwell e FTIR. Os autores observaram que o compósito B apresentou os melhores resultados em todos os testes de impacto, além de uma melhor compatibilidade com a resina, confirmada por FTIR. Entretanto, o compósito C exibiu o melhor resultado nos testes de dureza. Os autores afirmaram que este estudo foi preliminar e, futuramente, pretendem realizar mais testes com uma variedade de composições e diferentes tamanhos de fibras, visando aplicações industriais.

Trabalhos similares contendo fibras de bananeira com abacá/fibras de vidro (OHMANTH; KATHIRAVAN; GANDIKOTA, 2016); juta (RAMNATH et al., 2015) e linho (SRINIVASAN et al., 2014) também reportaram o efeito da hidridização nas propriedades térmica e mecânicas dos compósitos.

Assim como a junção de diferentes fibras vegetais apresenta-se eficaz no ganho de propriedades térmicas e mecânicas, a combinação entre componentes orgânicos e inorgânicos tem se mostrado bastante eficiente como reforço em compósitos poliméricos, dando origem aos materiais denominados híbridos orgânico-inorgânicos.

2.6. HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICO

Nas duas ultimas décadas, o interesse científico e tecnológico no desenvolvimento de materiais híbridos orgânico-inorgânicos tornou-se mais significativo devido à versatilidade de aplicações em diversos setores industriais (KANGO et al., 2013).

Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos podem ser definidos como uma combinação entre componentes inorgânicos (minérios, óxidos metálicos hidratados, sais e etc.) e matrizes orgânicas (polímeros termoplásticos, termorrígidos, frações celulósicas etc.). Esta combinação alia as estabilidades térmica e química da fração inorgânica com a processabilidade e flexibilidade da fração orgânica, fornecendo características intrínsecas ao material final (JOSÉ; PRADO, 2005; KANGO et al., 2013; CAMPOS; URBANO; RIVAS, 2014a; FIGUEIRA; SILVA; PEREIRA, 2015).

No que se refere à preparação, três maneiras distintas são descritas: incorporação física dos constituintes, ligações químicas entre os componentes e a combinação de ambos os métodos. Destaca-se o segundo método, pela ocorrência de ligações covalentes entre as frações orgânica e inorgânica (JOSÉ; PRADO, 2005). Considerando-se a natureza de suas ligações, os híbridos orgânico-inorgânicos podem ser divididos em Classe I, II e III.

Na Classe I as frações orgânica e inorgânica encontram-se dispersas e interagem por meio de ligações de hidrogênio, forças de Van der Waals ou ligações iônicas. Nos materiais da Classe II as frações exibem ligações covalente, iônica-covalente ou ligações coordenadas (KICKELBICK, 2007; CUNHA et al., 2010; CARRARO; GROSS, 2014; FIGUEIRA; SILVA; PEREIRA, 2015). E os híbridos pertencentes à Classe III, exibem uma combinação de interações descritas nas Classe I e II (JOSÉ; PRADO, 2005).

Estes materiais híbridos representam uma ampla e diversificada classe de sistemas, provenientes de uma combinação intrínseca, devido à formação da ligação química entre as frações orgânica e inorgânica (CARRARO; GROSS, 2014). São macroscopicamente homogêneos, devido à mistura de suas frações em nível molecular, normalmente em escala de nanômetro a sub-micrômetro, porém suas propriedades refletem a natureza química dos blocos pelos quais foram formados (JOSÉ; PRADO, 2005; KICKELBICK, 2007).

Geralmente, os termos híbridos e compósitos são encontrados na literatura como sinônimos. Entretanto, estes materiais distinguem-se em relação às interações entre as fases que os compõem e à processabilidade. Os compósitos são descritos como materiais que exibem dois ou mais componentes (ou fases) quimicamente diferentes, combinados em escala macroscópica, os quais apresentam uma interface distinta com separação destes componentes (MARINUCCI, 2011). Ou seja, são obtidos pela mistura física de suas fases, resultando em materiais heterogêneos. Por outro lado, os híbridos são sintetizados a partir de soluções homogêneas formadas por componentes orgânicos, oligômeros ou polímeros reativos, juntamente com o componente inorgânico. Neste sistema, a fração inorgânica é obtida *in situ*, a qual permite o controle da morfologia e, consequentemente, da homogeneidade do sistema (SILVA et al., 2005). Deve-se salientar que estes híbridos não exibem somente uma mera soma de características de seus precursores, e sim um sinergismo devido à interação de ambas as fases, enquanto novas propriedades são obtidas (BENVENUTTI et al., 2009; CUNHA et al., 2010).

Considerando a ampla variedade de combinações possíveis entre os componentes orgânico e inorgânico, inúmeros materiais multifuncionais podem ser desenvolvidos, visando aplicações industriais inovadoras em diversos setores (CUNHA et al., 2010; MASCHIO; PEREIRA; DA SILVA, 2012). Áreas como a adsorção (ZULFIKAR et al., 2016), óptica (KUMAR; PARK, 2014), medicina (FRAGAL et al., 2016), revestimentos (FIGUEIRA; SILVA; PEREIRA, 2015), células solares (WRIGHT; UDDIN, 2012), catálise e sensores (WANG et al., 2013) são apenas alguns exemplos de aplicações promissoras para estes materiais híbridos.

A combinação entre a celulose proveniente de subprodutos agroindustriais e óxidos metálicos hidratados tem se mostrado promissora na obtenção de compósitos poliméricos e membranas.

Mulinari et al. (2009) avaliaram o efeito da modificação na superfície da celulose do bagaço de cana com óxido de zircônio hidratado (ZrO₂.nH₂O) nas propriedades mecânicas e morfológicas em compósitos de polietileno de alta densidade (PEAD). Os resultados indicaram que a modificação com ZrO₂.nH₂O aumentou a resistência à ruptura dos compósitos, elevando o módulo de elasticidade em 38 %, em relação à celulose não modificada com ZrO₂.nH₂O. Tais resultados confirmaram que a adição de 10 % m/m no PEAD foi suficiente para a atuação do híbrido como reforço.

Ottoboni (2011), por sua vez, modificou a superfície da celulose do bagaço de cana, porém com óxido de nióbio hidratado (Nb₂O₅.nH₂O), visando sua aplicação como reforço em compósitos de polietileno de baixa densidade (PEBD). De acordo com os resultados, o híbrido 90Cel/10Nb₂O₅.nH₂O apresentou-se como a melhor proporção, exibindo propriedades de retardância à chamas. Nos compósitos, a substituição da celulose pelo híbrido aumentou os valores de resistência à tração máxima e módulo elástico, com diminuição nos valores de deformação.

Maschio; Pereira; Da Silva (2012) também observaram o efeito de retardância à chama em híbridos provenientes da celulose do bagaço de cana e Nb₂O₅.nH₂O. Segundo os resultados de calorimetria, a incorporação da fração inorgânica à celulose inibiu os picos referentes ao processo de combustão do componente orgânico.

Silva (2013) relatou a aplicação de híbridos com celulose do bagaço de cana e óxido de alumínio hidratado (Al₂O₃.nH₂O) em membranas. Os resultados de calorimetria também indicaram o mesmo efeito de retardância à chama nos híbridos, como reportado para os materiais contendo Nb₂O₅.nH₂O. As membranas preparadas a partir dos híbridos exibiram maior estabilidade térmica e resistência à combustão, quando comparadas às membranas contendo somente celulose.

Outros óxidos metálicos hidratados tais como, manganês, Mn₃O₄.nH₂O; magnésio, MgO.nH₂O e ferro, Fe₃O₄.nH₂O também podem ser citados como exemplos para compor a fração inorgânica.

2.7. ÓXIDOS METÁLICOS HIDRATADOS

2.7.1. Óxido de nióbio hidratado, Nb₂O₅.nH₂O

Materiais contendo nióbio destacam-se por apresentarem diversas aplicações especiais, principalmente nos setores aeroespacial, eletroeletrônico, de catálise e de adsorção (FOROUGHI-ABARI; CADIEN, 2011; LOPES et al., 2015). Tal interesse é justificado pois o Brasil detêm as maiores reservas mundiais de nióbio (98,2 %), as quais encontram-se nos estados de Minas Gerais (411,5 Mt), Amazonas (159,7 Mt),

Goiás (106,8 Mt) e Rondônia (42,1 Mt). No cenário mundial, o país destaca-se como o principal produtor, com participação de 93,7 % no mercado, seguido por Canadá (5,28 %) e demais países (1,05 %) (DNPM, 2015). É encontrado na natureza sob a forma dos minérios pirocloro, (Na,Ca)₂Nb₂O₆(OH,F), e columbita, (Fe,Mn)Nb₂O₆ (GIBSON; KELEBEK; AGHAMIRIAN, 2015).

O nióbio é um material refratário, com massa específica de 8,57 g.cm⁻³, boa condutividade térmica, o qual exibe elevados pontos de fusão (2477 °C) e ebulição (4744 °C) (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016). O metal possui cinco grandes classes de compostos: fosfatos, carbetos, sulfetos, nitretos e óxidos, com estados de oxidação de +5 (mais estável) até -1 (LEE, 1999; LOPES et al., 2015). Apresenta excelente ductilidade, resistência à oxidação e resistência ao impacto (YOON, 2010). De acordo com a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), no setor metalúrgico é de extrema importância na produção de ligas resistentes à altas temperaturas (por exemplo, veículos aeroespaciais) e aços inoxidáveis especiais, além de aplicações no campo da supercondutividade (ligas Nb-Ti) (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016).

Os óxidos de nióbio apresentam-se como materiais versáteis, com potenciais aplicações tecnológicas, tais como capacitores, dispositivos ópticos, óxidos condutores transparentes, células solares, catalisadores etc (LIU; XUE; LI, 2011; NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016). Devido à reação com o oxigênio, são formados óxidos em diferentes estequiometrias, como o pentóxido (Nb₂O₅), dióxido (NbO₂) e monóxido de nióbio (NbO) (LEE, 1999; LOPES et al., 2015).

O pentóxido de nióbio, Nb₂O₅, é um semicondutor tipo "n", com *band gap* de 3,4 eV, sendo um sólido branco, estável ao ar e insolúvel em água (ZHAO et al., 2012; KAWANO; KAKEMOTO; IRIE, 2015). Possui sítios ácidos de Brönsted e Lewis, com alta acidez e características anfotéricas, podendo ser dissolvido tanto em ácidos fortes como em bases fortes (LOPES et al., 2015).

O óxido de nióbio hidratado, Nb₂O₅.nH₂O, também denominado ácido nióbico, é branco, possui grau de hidratação indeterminado e maior reatividade que o óxido anidro (RODRIGUES, 2008). Possui alta resistência ao ataque por ácidos, álcalis, oxidantes e redutores, é praticamente insolúvel em água e apresenta uma estrutura rígida, sofrendo pouca dilatação ou compressão quando imerso em solução aquosa (RODRIGUES; DA

SILVA, 2009a; RODRIGUES; DA SILVA, 2009b). A síntese deste óxido sob a forma de nanopartículas é uma das rotas mais promissoras para sua aplicação em setores como catálise, imobilização de enzimas, troca iônica e adsorção (TAGLIAFERRO; DA SILVA; DA SILVA, 2005; RODRIGUES; DA SILVA, 2010; TAGLIAFERRO et al., 2011).

2.7.2. <u>Óxido de alumínio hidratado, Al₂O₃.nH₂O</u>

O alumínio, primeiro metal e o terceiro elemento químico mais abundante da crosta terrestre, evidencia-se como um material de extrema importância devido às suas diversas propriedades, segundo dados da Associação Brasileira do Alumínio (ABAL). A baixa massa específica aliada à ductilidade, maleabilidade, condutividades elétrica e térmica, resistência química à corrosão, além do caráter anfótero tornam-se atrativas em aplicações de componentes estruturais em transportes e construção civil e no setor de embalagens (KARIM et al., 2016).

A bauxita é o principal minério para a produção de alumínio e demais compostos, a qual possui um teor superior a 40 % de Al_2O_3 , sendo composta por gibbsita [Al(OH)₃], diásporo [AlO(OH)] e a boehmita [AlO(OH)]. As reservas mundiais de bauxita somam-se 28,1 bilhões de toneladas. O Brasil detém o 3º lugar com 2,6 bilhões de toneladas, reserva concentrada na região Amazônica, perdendo para Guiné (7,4 bilhões) e Austrália (6,5 bilhões) (DNPM, 2015).

O óxido de alumínio (Al₂O₃), um dos materiais cerâmicos mais importantes, é conhecido por existir em diferentes formas polimórficas metaestáveis, denominadas aluminas de transição. Tais polimorfos incluem γ , θ , η , δ , χ , κ e β alumina, antes da completa transformação para a fase termodinamicamente estável (α -alumina). Estas aluminas são amplamente utilizadas na indústria química por apresentarem propriedades físico-químicas específicas como, por exemplo, boa resistência mecânica e estabilidade térmica (FAVARO et al., 2010; SALEM; CHINELATTO; CHINELATTO, 2014; NOGUEIRA et al., 2016).

As diferentes estruturas existentes proporcionam ao Al_2O_3 uma diversidade de aplicações, tais como: adsorventes, abrasivos, isolante elétrico, dispositivos ópticos e eletrônicos, camadas protetoras antioxidantes e membranas, sendo o mais utilizado

como catalisador e suportes catalíticos (FAVARO et al., 2010; NAWROCKI; FIJOŁEK, 2013; MALKI et al., 2014).

O óxido de alumínio hidratado (Al₂O₃.nH₂O) é o componente inorgânico mais extensivamente utilizado como retardante de chamas (XU; YAN; CHEN, 2016). Este óxido hidratado decompõe-se endotermicamente com a liberação de vapores de água, os quais diluem os gases combustíveis presentes na chama, favorecendo seu efeito antichama. Outra característica de grande importância que contribui para sua aplicação como retardante é a formação de Al₂O₃ como camada protetora na superfície do produto, minimizando a difusão de oxigênio para o meio reativo, impedindo a troca de calor (HULL; WITKOWSKI; HOLLINGBERY, 2011). Dentre as principais vantagens, destacam-se o baixo custo e baixa toxidez, provenientes da não liberação de gases tóxicos ou substâncias corrosivas durante a queima, atuando simultaneamente como retardante de chama e supressor de fumaça (WANG; LIU; WANG, 2010).

Além de vários estudos envolvendo a utilização do Al₂O₃.nH₂O como retardantes de chama (XU; YAN; CHEN, 2016; HOFFENDAHL et al., 2015; LIANG et al., 2013; WANG; LIU; WANG, 2010), outros trabalhos reportaram aplicações em adsorção (LIN et al., 2016) e híbridos orgânico-inorgânicos (LIU et al., 2016a; CAMPOS; URBANO; RIVAS, 2014a; CAMPOS; URBANO; RIVAS, 2014b; SILVA, 2013).

2.7.3. <u>Óxido de zinco hidratado, ZnO.nH₂O</u>

Outro metal de destaque, devido à sua vasta demanda nas indústrias, é o zinco, sendo o quarto metal mais consumindo no mundo (MOEZZI; MCDONAGH; CORTIE, 2012). Sua principal aplicação é na galvanização do aço ou ferro, como revestimento anticorrosivo, visando as indústrias automobilística, de construção civil e de eletrodomésticos, particularmente da linha branca (LEE, 1999; EJTEMAEI; GHARABAGHI; IRANNAJAD, 2014). Além disso, este metal é essencial para o corpo humano por participar de muitas reações do metabolismo celular, incluindo processos fisiológicos, tais como função imune, defesa antioxidante, crescimento e desenvolvimento (MAFRA; COZZOLINO, 2004; SHRIVER; ATKINS, 2008).

Em 2014, as estimativas divulgadas pelo *United States Geological Suvey (USGS)*, em relação às reservas mundiais de zinco, em metal contido, atingiram 234,5 Mt. Os cinco maiores produtores, China, Austrália, Peru, Índia e México, respondem por 68,9 % da produção mundial, dos quais apenas 0,9 % das reservas estão localizadas no Brasil. Cerca de 2,2 Mt deste metal situam-se nos municípios de Vazante e Paracatu, no Estado de Minas Gerais (DNPM, 2015).

Os óxidos condutores transparentes (TCO) são materiais que apresentam várias aplicações em eletrônica e optoeletrônica. Tais materiais são classificados como óxidos semicondutores, com *"band gap"* entre 3 e 5 eV, adquirindo assim uma alta transmitância na região do visível. São exemplos de TCO's: SnO₂, In₂O₃, ITO, ZnO, GZO, entre outros (OHTA; HOSONO, 2004).

Dentre os óxidos semicondutores mencionados, evidencia-se o ZnO devido à sua elevada atividade óptica e luminescente, além da baixa toxicidade. É um material muito atrativo para aplicações em eletrônica e optoeletrônica por ser um semicondutor com um "*bandgap*" de 3,37 eV a temperatura ambiente, tornando-o transparente à luz visível capaz de atuar na faixa do UV. Possui energia de ligação excitônica de 60 meV, a qual aumenta a eficiência de emissão de luz, exibindo melhor resistência à radiação sendo ideal para aplicações aeroespaciais (RAJA; RAMESH; GEETHA, 2014; SORNALATHA; MURUGAKOOTHAN, 2014; LEE et al., 2016). Boa estabilidade fotoquímica, características piezoelétricas, bem como biocompatibilidade também são propriedades intrínsecas do ZnO (MIRZAEI et al., 2016).

Devido às suas propriedades distintas, o óxido de zinco é um dos materiais inorgânicos mais versáteis, com aplicações em dispositivos optoeletrônicos (GHAFOURI; SHARIATI; EBRAHIMZAD, 2012), sensores (WANG et al., 2015), células solares (PERIYAT; ULLATTIL, 2015), dentre outras. Sob a forma de nanopartículas, é utilizado em cosméticos, pigmentos, biossensores, liberação de drogas e agentes antibacterianos (LIU et al., 2016b).

2.8. COMPÓSITOS

A definição de compósito indica que este é formado por dois ou mais componentes, o que implica que todo material com dois ou mais componentes (ou fases) diferentes pode ser classificado como compósito. Entretanto, admite-se que as fases constituintes exibam nítida diferença em suas propriedades físicas e químicas, apresentando uma fase contínua e uma descontínua. A fase descontínua, ou reforço, pode ser composta por partículas, fibras vegetais/sintéticas ou lâminas. E a fase contínua, ou matriz, abrange os metais, as cerâmicas e os polímeros. Logo, define-se um compósito como um material que exibe dois ou mais componentes quimicamente diferentes que, em escala macroscópica, exibe uma interface distinta com separação destes componentes (NETO; PARDINI, 2006; MARINUCCI, 2011). A Figura 2.17 ilustra uma representação geral de classificação, baseada na estrutura/geometria do reforço.

Figura 2.17 - Classificação dos compósitos em função do reforço.



Fonte: Adaptada de Neto e Pardini (2006).

Analogamente, os compósitos poliméricos são definidos como materiais multicomponentes, constituídos por elementos de reforço ou enchimento envolvidos por uma matriz polimérica (CALLISTER Jr., 2008). A matriz polimérica pode ser classificada como polímeros termoplásticos, termorrígidos e elastômeros.

Os polímeros termoplásticos são àqueles capazes de amolecer e fluir, quando sujeitos a um aumento de temperatura e pressão; e endurecer, em um produto de formas definidas, quando resfriados. Novas aplicações de temperatura e pressão conduzem a um novo ciclo de fusão e endurecimento, sendo esta alteração uma transformação física e reversível. Os termorrígidos ou termofixos amolecem uma única vez com o aquecimento e tornam-se rígidos, após o processo de cura, devido à formação de ligações cruzadas. Posteriores aquecimentos não modificam seu estado físico, pela ocorrência de uma transformação química irreversível. Por fim, os elastômeros abrangem tanto os termoplásticos quantos os termorrígidos. São materiais amorfos que, à temperatura ambiente, podem ser deformados repetidas vezes em pelo menos duas vezes o seu comprimento original. Retirado este esforço, adquirem rapidamente o tamanho original (CANEVAROLO Jr., 2010).

Dentre os polímeros mais comumente empregados em compósitos pode-se citar como termoplásticos polietileno (PE) e polipropileno (PP), e poliuretanos (PU's), poliésteres, epóxi e fenólicos, como termorrígidos (ROSÁRIO et al., 2011; PEREIRA et al., 2015). Os elastômeros incluem as borrachas natural e sintética.

2.9. POLIURETANOS

Em relação à matriz polimérica, os poliuretanos (PU's) ganham evidência devido à sua versatilidade na obtenção de estruturas poliméricas, as quais abrangem os termoplásticos, os termorrígidos e os elastômeros. Devido ao amplo conjunto de composições possíveis, os poliuretanos possuem inúmeras aplicações comerciais, tais como revestimentos, espumas, adesivos, selantes, couro sintético, membranas, elastômeros e utensílios biomédicos, fazendo esta classe de polímeros uma das mais largamente utilizadas nos âmbitos industriais e domésticos (ZIA; BHATTI; BHATTI, 2007; KURANSKA; PROCIAK, 2012).

Os PU's podem ser definidos como copolímeros de bloco, constituídos por blocos de polióis de baixa massa molecular, ligados covalentemente ao grupo uretano (-NHCO-O-) (MAHMOOD et al., 2016). Em geral, são obtidos pela reação entre isocianatos e compostos contendo grupos hidroxila ativos (polióis), bi ou polifuncionais, além da adição de catalisadores, extensores de cadeia, tensoativos, agentes

46

de expansão etc (VILAR, 2005; KONG; NARINE, 2007). Cerca de 95 % de todos os isocianatos consumidos são derivados do tolueno diisocianato (TDI) e do difenilmetano diisocianato (MDI). E, dentre a grande variedade de polióis, pode-se citar como exemplos os polióis poliéteres, polióis poliésteres alifáticos e aromáticos, óleo de mamona etc (VILAR, 2005; CANGEMI; SANTOS; NETO, 2009). A Figura 2.18 apresenta a reação global para a síntese dos PU's.



Fonte: Produção da autora.

No setor de espumas, no qual os poliuretanos exibem sua maior parcela de mercado, participam como materiais pouco densos em aplicações estruturais, podendo ser classificadas como espumas flexíveis, semirrígidas ou rígidas, dependendo dos desempenhos mecânicos e densidade (MAHMOOD et al., 2016).

As espumas rígidas, utilizadas neste trabalho, tornam-se atrativas devido às seguintes propriedades: baixa densidade, boas propriedades mecânicas, alta resistência às intempéries, baixa condutividade térmica e excelente capacidade de amortecimento (ZIELENIEWSKA et al., 2016; ESTRAVÍS et al., 2016). Tais materiais apresentam uma variedade de aplicações, atuando como isolantes térmicos ou absorvedores de impacto e de som, sendo imprescindíveis às indústrias automotiva, moveleira e da construção civil (IBEH; BUBACZ, 2008; SEPTEVANI et al., 2015). Outra importante aplicação das espumas rígidas é em painéis sanduíche, os quais são destinados aos setores aeroespacial, ferroviário e naval (ŞERBAN et al., 2016).

As reações envolvidas na síntese de espumas de poliuretano incluem a formação do grupo uretano, reações de reticulação e a formação da espuma, com um calor de reação para a formação do PU de ~ 100-110 kJ.mol⁻¹ de uretano. Durante a

polimerização dos PU's, podem ocorrer reações paralelas ou secundárias, envolvendo o grupo isocianato, como a formação do grupo alofanato, ureia distribuída e biureto (MAHMOOD et al., 2016). Segundo Antunes et al. (2011), a formação das espumas de PU ocorre devido à geração *in situ* do agente de expansão (CO₂) durante polimerização exotérmica, conduzindo a espumas reticuladas com estruturas celulares.

No entanto, as espumas de PU possuem algumas limitações, dentre as quais se destacam a baixa estabilidade oxidativa e alta flamabilidade, acarretando no uso intenso e frequente de aditivos para permitir o seu emprego (CHATTOPADHYAY; WEBSTER, 2009). Após a ignição, estas espumas geram uma grande quantidade de calor num curto período de tempo, com a liberação de gases tóxicos, como CO, CO₂, HCN, metanol, piridina, acetonitrila, acrilonitrila e demais componente nocivos à saúde humana (XI et al., 2015; YANG et al., 2015).

Tendo em vista que a formação da espuma de poliuretano decorre principalmente da formação de CO_2 *in situ*, durante a reação exotérmica de polimerização de polióis e isocianato ambos sob a forma líquida, a incorporação de aditivos bem como a obtenção de compósitos é facilitada por essa rota (KURANSKA; PROCIAK, 2012). Entretanto, a incorporação de retardantes de chama halogenados, principal classe de aditivos convencionais utilizados para esse fim em espumas de poliuretano, acarretam geralmente em perdas de propriedades mecânicas em função das altas quantidades e da baixa interação química entre a carga e a matriz polimérica.

Diferentes aditivos tem sido incorporados ao PU, em pequenas quantidades, visando potenciais propriedades mecânicas e térmicas (PARK; OH; KIM, 2013). Em função do baixo custo, do baixo peso específico, do alto módulo, da resistência à tração e da presença de hidroxilas nas superfícies, as fibras lignocelulósicas tem atraído grande interesse na busca de espumas/compósitos leves de poliuretano, com propriedades mecânicas magnificadas em função da grande adesão entre fibra-matriz.

A densidade apresenta-se como um dos parâmetros físicos mais importantes pois tem influência significativa nas propriedades mecânicas e térmicas das espumas de PU e, consequentemente, nos respectivos compósitos (PISZCZYK et al., 2012; YANG et al., 2015). De acordo com Cordero et al. (2015) a adição de componentes celulósicos implica na reação destes com o isocianato, formando ligações uretânicas adicionais, as quais podem influenciar nas propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos. A estrutura polimérica deve ser firme o suficiente para resistir às tensões, pois a aplicação de esforços externos pode deformar a estrutura celular, conduzindo ao colapso das células (VILAR, 2005).

Mosiewicki et al. (2015) observaram que a adição de celulose nanométrica, em proporções acima de 3 % m/m não influenciaram significativamente nos valores de densidade aparente nas espumas de PU. Estravís et al. (2016) relataram um aumento na densidade com a adição de argilas. Segundo os autores, esta tendência poderia estar relacionada ao aumento da viscosidade da mistura reacional, antes do início da reação de síntese do PU. Entretanto, as variações nos valores de densidade foram consideradas mínimas pelos autores.

Por outro lado, Cordero et al. (2015) reportaram que a incorporação de celulose nanocristalina pode aumentar ou diminuir a densidade aparente das espumas, pois tal propriedade está diretamente relacionada à formulação de síntese do PU. Segundo os autores, as alterações observadas nos valores de densidade ocorreram devido à atuação da celulose nanocristalina como um agente de nucleação durante a fase de expansão; enquanto o melhoramento das propriedades mecânicas à provável migração da celulose para os segmentos rígidos, formando ligações adicionais na rede polimérica.

Segundo trabalhos reportados, a adição de compostos derivados do fósforo como retardantes de chama (ZHANG et al., 2014; LUO et al., 2015; XI et al., 2015; XU; WANG; ZHENG, 2015; YANG et al., 2015); argilas (PISZCZYK et al., 2012; PAUZI et al., 2014; NIKKHAH et al., 2015; ESTRAVÍS et al., 2016) e componentes celulósicos (PARK; OH; KIM, 2013; RIBEIRO DA SILVA et al., 2013a; WU et al., 2014; CORDERO et al., 2015; HADJADJ et al., 2016; ZHOU; SAIN; OKSMAN, 2016), são alguns exemplos que mostraram-se promissores no que tange a melhoria de propriedades e na versatilidade de aplicações das espumas de PU.

Conforme mencionado anteriormente neste trabalho, os óxidos metálicos hidratados demonstram potenciais aplicações como retardantes de chama atóxicos, permitindo uma maior adesão fibra-matriz por possuírem hidroxilas em suas superfícies, as quais podem reagir com grupos isocianatos presentes nos precursores da matriz de PU. Além disto, como já supramencionado, encontram-se estudos da obtenção de

híbridos de celulose/óxidos metálicos hidratados, materiais que potencialmente podem vir a prover um ganho combinado de retardância à chama e de propriedades mecânicas, sem comprometer a densidade do compósito (OTTOBONI, 2011; SILVA, 2013). No entanto, até o presente momento não encontram-se menções da avaliação deste tipo de material voltado para o setor aeroespacial.

Diante do exposto, esta tese visa o desenvolvimento de novos materiais compósitos utilizando uma matriz polimérica de poliuretano reforçada com híbridos provenientes da combinação entre a celulose da folha de bananeira e os óxidos metálicos hidratados de Zn, Al e Nb. Considerando as diversas características intrínsecas de cada metal, estes aditivos híbridos poderão fornecer propriedades únicas ao material final, acarretando um alto valor agregado e aplicações mais nobres. Além da preparação e caracterização físico-química dos compósitos, foram realizados estudos da melhor proporção tanto dos aditivos híbridos quanto dos compósitos, assim como ensaios mecânicos.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Desenvolver aditivos híbridos provenientes da combinação entre a celulose da folha de bananeira e os óxidos metálicos hidratados de alumínio (Al₂O₃.nH₂O), de zinco (ZnO.nH₂O) e de nióbio (Nb₂O₅.nH₂O) para a produção de compósitos com matriz de poliuretano.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o tratamento químico mais eficiente para o isolamento da celulose a partir de folhas de bananeira;
- ✓ Caracterizar as diferentes celuloses obtidas e definir o tratamento químico;
- ✓ Sintetizar e caracterizar os óxidos metálicos hidratados de alumínio (Al₂O₃.nH₂O), de zinco (ZnO.nH₂O) e de nióbio (Nb₂O₅.nH₂O);
- ✓ Sintetizar e caracterizar os híbridos orgânico-inorgânicos, (100x)Celfb/xMyOz.nH2O, em diferentes proporções mássicas celulose/óxido metálico hidratado;
- ✓ Avaliar e definir a melhor composição de cada híbrido;
- ✓ Sintetizar e caracterizar a matriz polimérica de poliuretano (PU);
- ✓ Preparar e caracterizar os compósitos: PU + Celfb, PU + M_yO_z.nH₂O e PU + (100-x)Celfb/xM_yO_z.nH₂O;
- ✓ Estudar e definir a melhor relação matriz polimérica/celulose;
- ✓ Estudar e definir a melhor relação matriz polimérica e óxidos: PU/Nb₂O₅.nH₂O, PU + Al₂O₃.nH₂O, PU + ZnO.nH₂O;
- ✓ Estudar e definir a melhor relação matriz polimérica e híbridos: PU + (100-x)Celfb/xNb₂O₅.nH₂O, PU + (100-x)Celfb/xAl₂O₃.nH₂O, PU + (100-x)Celfb/xZnO.nH₂O;
- \checkmark Estudar os efeitos térmico e mecânico nos compósitos preparados .

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Exceto por algumas caracterizações realizadas no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), todo o projeto foi desenvolvido no Laboratório de Novos Materiais, alocado no Departamento de Engenharia Química (LOQ) da Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo (EEL/USP), devido à infraestrutura já disponível.

A seguir são apresentados os materiais, equipamentos e métodos utilizados para o desenvolvimento deste trabalho.

4.1. MATERIAIS

4.1.1. *Folhas de bananeira (Musa sapientum)*

Para obtenção da fração celulósica foram coletadas folhas verdes e secas, de bananeiras com mesmas localidade e espécie (prata), na cidade de Lorena-SP.

4.1.2. Reagentes de síntese para a matriz de poliuretano

Os reagentes específicos para a síntese foram gentilmente cedidos pela empresa DOW, localizada em Jundiaí-SP, e utilizados como recebidos. A Tabela 4.1 apresenta as informações referentes aos componentes.

Tabela 4.1 - Reagentes utilizados para a síntese do poliuretano.				
Reagente	Nome comercial	Constituintes		
		Diisocianato de difenilmetano,		
Isocianato	Voracor TM CE 101	isômeros e homólogos		
		Poliol poliéter, glicerol óxido de		
		propileno; 1,1-dicloro-1-		
Mistura de	Voracor TM CR 873	fluoretano; propileno glicol;		
Poliol Poliéter e aditivos		amina alcoxilada e DMCHA		
Fonte: Ficha de informação d	e segurança de produto a	uímico (FISOP) fornecida pela		

T 1 1 1 1 D ...

Fonte: Ficha de informação de segurança de produto químico (FISQP), fornecida pela empresa Dow.

4.1.3. Outros reagentes

Os reagentes descritos foram utilizados conforme recebidos:

- ✓ Acetona, C_3H_6O , 99,5% m/m, Synth;
- ✓ Ácido acético glacial, CH₃COOH, 100 % m/m, Merck;
- ✓ Ácido clorídrico, HCl, 36,5% m/m, Synth;
- ✓ Ácido fluorídrico, HF, 48 % m/m, Nuclear;
- ✓ Ácido nítrico, HNO₃, 65 % m/m, Synth;
- ✓ Álcool etílico, C_2H_6O , 95 % v/v, Synth;
- ✓ Alumínio metálico, P. D. Indústria e Comércio Ltda;
- ✓ Ar sintético grau 5.0, 99,999 %, Air Liquide;
- ✓ Clorofórmio, CHCl₃, resíduo de coluna cromatográfica, Departamento de Engenharia Química, LOQ, EEL/USP;
- ✓ Diclorometano, CH₂Cl₂, resíduo de coluna cromatográfica, Departamento de Engenharia Química, LOQ, EEL/USP;
- ✓ Hidróxido de amônio, NH₄OH, 28-30 % m/m, Synth;
- ✓ Hidróxido de sódio, NaOH, 99 % m/m, Merck;
- ✓ Nióbio metálico, Departamento de Engenharia de Materiais, LOM, EEL/USP;
- ✓ Nitrato de prata, AgNO₃, 99,8% m/m, Cromoline;
- ✓ Nitrogênio gasoso, N₂, grau 5.0, 99,999 %, Air Liquide;
- ✓ Tetraidrofurano, C₄H₈O, resíduo de coluna cromatográfica, Departamento de Engenharia Química, LOQ, EEL/USP;
- ✓ Zinco metálico, com granulometria de 20 mesh, Pentaflex.

4.2. EQUIPAMENTOS

- 4.2.1. Laboratório de Novos Materiais, Departamento de Engenharia Química (LOQ), EEL/USP
- ✓ Agitador de peneiras, Bertel;
- ✓ Agitador magnético com aquecimento Ika, RCT Basic;
- ✓ Agitador manual pressurizado Atlas Copco;
- ✓ Balança analítica Chyo Balance Corporation, JK-200;

- ✓ Compressor Chiaperini, série 10248;
- ✓ Estufa elétrica Nova Ética, 402-3D;
- ✓ Moinho de facas, Marconi, MA-340;
- ✓ Mufla elétrica Quimis, Q 318-24;
- ✓ Termobalança Shimadzu, TGA-50.
- 4.2.2. Laboratório de Polímeros, Departamento de Engenharia Química (LOQ), EEL/USP
- ✓ Calorímetro de Varredura Diferencial TA Instruments, Q20.

4.2.3. <u>Laboratório de Infravermelho, Departamento de Biotecnologia (LOT),</u> EEL/USP

- ✓ Espectrômetro de infravermelho Perkin Elmer, Spectrum GX.
- 4.2.4. Laboratório de Ensaios Mecânicos, Departamento de Materiais (LOM), EEL/USP
- ✓ Máquina Universal de Ensaios Mecânicos EMIC, DL 3000.
- 4.2.5. Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS), INPE
- ✓ Difratômetro de raios X X PANalytical, X'Pert Powder;
- ✓ Espectrômetro de energia dispersiva de raios X Bruker, XFLASH 5010;
- ✓ Microscópio eletrônico de varredura Jeol, JMS-5310;
- ✓ Microscópio eletrônico de varredura de alta resolução, Tescan, Mira 3.

4.3. MÉTODOS

Neste presente trabalho, inicialmente, foram isolados e sintetizados os materiais necessários para o desenvolvimento dos compósitos: celulose, óxidos metálicos hidratados, híbridos orgânico-inorgânico e matriz polimérica. Cada componente obtido foi caracterizado individualmente. No caso dos materiais multicomponentes (híbridos e compósitos), os mesmos foram caracterizados e comparados com seus precursores.

4.3.1. Preparação das folhas de bananeira, Fb

As folhas coletadas foram lavadas com água corrente e, em seguida, picadas manualmente, para a remoção de suas nervuras (talo central da folha) e mantidas à sombra para secagem. As folhas secas foram trituradas em um liquidificador doméstico, somente para redução de tamanho, não havendo necessidade de uma uniformização.

4.3.2. Isolamento da celulose a partir das folhas de bananeira, Celfb

Para verificar qual a melhor proposta de tratamento químico para o isolamento da celulose foram avaliadas três diferentes metodologias, de acordo com a Tabela 4.2. As metodologias propostas baseiam-se em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa do Laboratório de Novos Materiais da EEL/USP.

Tabela 4.2 – Tratamentos químicos empregados para o isolamento da celulose.		
Metodologia	Tratamento Químico	
Proposta 1 (P1)	1 ataque ácido + 1 ataque básico	
Proposta 2 (P2)	2 ataques ácidos	

Fonte: Produção da autora.

2 ataques ácidos + 1 ataque básico

a) Ataque ácido

Proposta 3 (P3)

Neste tratamento químico empregou-se uma adaptação da metodologia proposta por Brendel; Iannetta; Stewart (2000). Em um erlenmeyer, 10,0 g de folhas de bananeira, previamente secas e trituradas, foram adicionadas a uma mistura ácida contendo 200,00 mL de solução 80 % v/v de ácido acético e 23,00 mL de ácido nítrico 65 % m/m. O sistema foi mantido sob agitação, em banho de glicerina, a 120 °C por 20 min. O conteúdo foi resfriado à temperatura ambiente, filtrado a vácuo, lavado com água deionizada até pH neutro e duas vezes com etanol para a remoção de resíduos orgânicos.

b) Ataque básico

A celulose isolada, proveniente do ataque ácido, foi transferida quantitativamente para um béquer e imersa em uma mistura de 40,00 mL de solução de hidróxido de sódio 1,5 mol.L⁻¹ e 40,00 mL de água deionizada. O sistema foi mantido sob aquecimento a 40 °C por 30 min. Em seguida, foi filtrado a vácuo, lavado com água deionizada até pH neutro e duas vezes com etanol para a remoção de resíduos orgânicos (SILVA, 2013).

As celuloses obtidas ao final de cada proposta (Tabela 4.2) foram secas em estufa a 50 °C até peso constante. Para evitar a proliferação de fungos durante armazenamento em dessecador, adicionou-se 10,00 mL de acetona. Uma vez definido o tratamento químico adequado, foram preparados vários lotes a fim de obter a quantidade suficiente para todo o desenvolvimento do trabalho. Em seguida, toda a celulose adquirida foi pulverizada e peneirada em 20 mesh. As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam os fluxogramas referentes aos ataques ácido e básico, respectivamente.





Fonte: Produção da autora.





Fonte: Produção da autora.

4.3.3. <u>Síntese dos óxidos metálicos hidratados, M_yO_z.nH₂O</u>

Os óxidos metálicos hidratados de nióbio (Nb₂O₅.nH₂O), de alumínio (Al₂O₃.nH₂O) e de zinco (ZnO.nH₂O) foram sintetizados pelo método de precipitação convencional (PC) (RODRIGUES; MULINARI; DA SILVA, 2009). Primeiramente, o metal foi dissolvido em 10,00 mL de ácido concentrado e precipitado lentamente com solução básica, sob constante agitação de 300 rpm, até pH ideal. Este pH foi definido mediante estudos prévios realizados pelo Grupo de Pesquisas do Laboratório de Novos Materiais da EEL/USP. Em seguida, o precipitado foi filtrado a vácuo, lavado e seco em estufa à 50 °C até peso constante. A Tabela 4.3 apresenta as condições de síntese e lavagem para cada óxido metálico hidratado.

Tabela 4.5 Condições de sintese e navagem para os oxidos inclaneos indratados.					
Material	Ácido	Agente	pН	Digestão do	Lavagem
		precipitante		precipitado	
	Mistura de	Solução aquosa			H ₂ O _{deio.}
Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	HNO ₃ /HF	de NH ₄ OH	8,0	Não	até
	(1:3) v/v	(1:3) v/v			pH neutro
		Solução aquosa		Aquecimento	H ₂ O _{deio.} até
Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	HCl	de NH ₄ OH	9,0	até 50°C por	remoção de
		(1:3) v/v		10 min	íons Cl
		Solução aquosa			H ₂ O _{deio.} até
ZnO.nH ₂ O	HCl	de NaOH	10,0	Não	remoção de
		$1,5 \text{ mol.L}^{-1}$			íons Cl⁻
Fonte: Produção de outoro					

Tabela 4.3 - Condições de síntese e lavagem para os óxidos metálicos hidratados.

Fonte: Produção da autora.

A Figura 4.3 apresenta o fluxograma para a síntese dos óxidos metálicos hidratados.

Figura 4.3 - Fluxograma para a síntese dos óxidos metálicos hidratados via precipitação convencional (PC).



Fonte: Produção da autora.

4.3.4. <u>Calcinação dos óxidos metálicos hidratados, M_vO_z.nH₂O</u>

Os óxidos hidratados foram calcinados, segundo uma adaptação do procedimento apresentado por Tagliaferro; Da Silva; Da Silva (2005). Este processo tem como finalidade a remoção das moléculas de água presentes nos materiais, para a determinação das estruturas cristalinas dos óxidos sintetizados e posterior confirmação a partir do perfil de difração, obtida pela comparação com as fichas JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). Para este procedimento a temperatura de calcinação ($T_{cal.}$) foi obtida a partir das curvas TGA de cada óxido, sendo esta a temperatura na qual o material não apresenta eventos de perda de massa.

Em cadinhos de porcelana, pesou-se aproximadamente 1,0000 g de cada óxido e os mesmos foram colocados em mufla com a temperatura inicial registrada em 200 °C. Em seguida, iniciou-se a rampa de aquecimento, com uma taxa de 100 °C até a $T_{cal.}$. Os cadinhos foram mantidos na $T_{cal.}$ (definidas pelas curvas TGA) por 6 h e, após este período, iniciou-se a rampa de resfriamento (sob a mesma taxa) até 200 °C. Os óxidos anidros foram devidamente armazenados e mantidos em dessecador.

4.3.5. <u>Síntese dos híbridos orgânico-inorgânico, (100-x)Celfb/xM_yO_z.nH₂O</u>

Os híbridos foram sintetizados pelo método PC, como descrito no item 4.3.3, porém com a adição da celulose, previamente intumescida em água deionizada por 1 h, à solução ácida contendo o metal dissolvido. O híbrido resultante foi seco em estufa a 50 °C até peso constante.

Para cada híbrido foi realizado um estudo de proporção para avaliar a melhor relação entre celulose/óxido metálico hidratado. As variações de massas para o respectivo estudo encontram-se descritas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Estudo de proporções dos híbridos orgânico-inorgânico.			
HÍBRIDO	PROPORÇÃO (%m/m)		
(100-x)Celfb/xNb ₂ O ₅ .nH ₂ O	x = 3, 5, 10, 15 e 20		
(100-x)Celfb/xAl ₂ O ₃ .nH ₂ O	x = 3, 4, 5, 6, 7, 10, 15 e 20		
(100-x)Celfb/xZnO.nH ₂ O	x = 3, 4, 5, 6, 7, 10, 15 e 20		

Fonte: Produção da autora.

A Figura 4.4 demonstra o fluxograma para a síntese dos híbridos orgânicoinorgânicos.



Figura 4.4 - Fluxograma para a síntese dos híbridos orgânico-inorgânicos via precipitação convencional (PC).

Fonte: Produção da autora.

4.3.6. <u>Preparação da matriz de poliuretano, PU</u>

A matriz polimérica PU foi sintetizada, segundo uma adaptação da metodologia apresentada por Antunes et al. (2011), pelo processo denominado de "*one shot*". Neste processo, poliol (com surfatantes, aditivos e catalisadores) e isocianato são misturados sob intensa agitação mecânica, com a formação e a expansão da matriz de maneira imediata.

Em um copo de polietileno, transferiu-se a quantidade necessária da fase poliol (fase A) e, em seguida, o isocianato (fase B). Os componentes foram misturados com o auxílio de um agitador manual pressurizado, a 3000 rpm por 10 s. O "creme" formado foi vertido em um molde cúbico (18x18x18 cm), forrado com folhas plásticas, no qual

ocorreu a expansão do poliuretano. Este molde foi mantido sob exaustão em capela, devido à liberação de gases, até resfriamento à temperatura ambiente. O bloco de poliuretano foi retirado do molde e exposto ao ar, sob o abrigo de luz, por 24 h para total processo de cura. A Figura 4.5 exibe uma representação esquemática para a síntese do PU.





A quantidade utilizada de isocianato em partes por cem de poliol foi de 115, isto é, um excesso de 15 partes em relação ao poliol. Entretanto, devido à alta viscosidade dos componentes, foi calculado um excesso de 10 % em ambas as fases, para minimizar perdas. A relação entre as fases, o tempo e a velocidade de agitação foram emitidos pela empresa. Estes parâmetros também foram considerados na preparação dos compósitos.

4.3.7. <u>Preparação dos compósitos</u>

Os compósitos foram preparados de maneira análoga à matriz polimérica, como descrito no item 4.3.6, porém com a dispersão dos aditivos na fase poliol, realizada manualmente (Figura 4.6). As quantidades dos materiais adicionados à matriz polimérica foram baseadas em estudo reportado por Ribeiro da Silva et al. (2013a), variando de 1 a 5 % m/m em relação à massa da fase poliol, para todos os compósitos avaliados. Logo, os seguintes compósitos foram sintetizados:

- ✓ Matriz + celulose, PU + Celfb;
- ✓ Matriz + óxido de nióbio hidratado, $PU + Nb_2O_5.nH_2O$;
- ✓ Matriz + óxido de alumínio hidratado, $PU + Al_2O_3.nH_2O$;
- ✓ Matriz + óxido de zinco hidratado, $PU + ZnO.nH_2O$;
- ✓ Matriz + melhor proporção híbrido de nióbio, $PU + (100-x)Celfb/xNb_2O_5.nH_2O$;
- ✓ Matriz + melhor proporção híbrido de alumínio, PU + (100-x)Celfb/xAl₂O₃.nH₂O;
- ✓ Matriz + melhor proporção híbrido de zinco, $PU + (100-x)Celfb/xZnO.nH_2O$.

Todas as sínteses dos compósitos foram realizadas em copos de polietileno, os quais foram limpos com solventes provenientes de coluna cromatográfica. Este procedimento de limpeza foi mantido entre as sínteses para um mesmo aditivo, com a troca do copo somente na troca de material.





Fonte: Produção da autora.

4.3.8. <u>Corte e amostragem dos compósitos</u>

Os blocos de compósitos foram cortados com um arco de serra, para a realização de uma amostragem e devidas caracterizações. Inicialmente, as faces do bloco foram identificadas como 1, 2 e 3, sendo as faces 1 e 2 paralelas entre si e a face 3 oposta à etiqueta de identificação do respectivo bloco. Estas faces foram retiradas e descartadas. Em seguida, cortou-se uma fatia de aproximadamente 1 cm de espessura, do lado oposto

à identificação do bloco, ou seja, da face 3. A Figura 4.7 esquematiza o corte dos blocos de compósito.



Figura 4.7 - Esquema para identificação e corte para os blocos de compósitos.

Fonte: Produção da autora.

Na fatia selecionada as extremidades foram eliminadas, a fim de priorizar as tiras centrais. A parte central da fatia foi cortada em tiras de aproximadamente 1 cm de largura para posterior fragmentação e pulverização. A Figura 4.8 ilustra o processo de amostragem.



Figura 4.8 - Esquema para amostragem dos compósitos.

Fonte: Produção da autora.

4.3.9. Fragmentação e pulverização dos compósitos

Após o processo de amostragem, as tiras centrais foram fragmentadas em pequenos cubos e transferidas para o copo de acrílico de um processador doméstico. As amostras foram pulverizadas por 30 s, tempo suficiente para obtê-las sob a forma de pó. As amostras foram armazenadas em recipientes de polietileno e devidamente identificadas.

4.4. CARACTERIZAÇÕES

4.4.1. <u>Teste de absorção de água</u>

A quantidade de água absorvida pelas folhas de bananeira (Fb), celulose (Celfb) e híbridos definidos foi determinada pela imersão dos mesmos (cerca de 1±0,0001 g) em 100,00 mL de água deionizada (LOPES et al., 2011). Os materiais intumescidos foram

filtrados em papel de filtro, secos superficialmente e pesados em balança analítica após os seguintes tempos: 1, 2, 3, 4, 6, 12, 24 e 48 h.

4.4.2. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, FTIR

A espectroscopia de absorção no infravermelho fundamenta-se na conversão da radiação absorvida pelas moléculas da amostra em energia de vibração molecular. A partir das vibrações moleculares, deformações axial ou angular, obtém-se um espectro com as bandas características (grupos funcionais, insaturações, etc) possibilitando sua identificação (SILVERSTEIN, 2012).

A presença e a intensidade de grupos funcionais ligados à estrutura dos materiais foram determinadas por FTIR. As análises foram conduzidas na faixa de comprimento de onda de 400 a 4000 cm⁻¹, com uma resolução de 4 cm⁻¹, diretamente por refletância difusa (DRIFT), sem necessidade de preparo com KBr.

4.4.3. Difratometria de raios X, DRX

Os raios X apresentam-se como uma forma de radiação eletromagnética, de altas energias e curtos comprimentos de onda, na ordem dos espaçamentos atômicos dos materiais sólidos (CALLISTER Jr., 2008). A incidência destes raios permite a determinação dos espaçamentos interplanares e parâmetros da rede cristalina do material, possibilitando a identificação da respectiva estrutura, assim como sua fração (percentual) cristalina (CANEVAROLO Jr, 2004).

A cristalinidade dos materiais foi medida em um difratômetro, com fonte radiação CuK α . As amostras foram analisadas a temperatura ambiente, para valores de 2 θ entre 10 e 90°, passo de 0,02 e tempo por passo de 10 s, com uma corrente e voltagem de aceleração de 40 mA e 45 kV, respectivamente.

A partir dos difratogramas foi possível estimar o índice de cristalinidade (*Ic*) dos materiais, de acordo com a Equação 4.1 (BUSCHLE-DILLER; ZERONIAN, 1992):

$$I_C = \left(\frac{I_2 - I_1}{I_2}\right) \times 100 \tag{4.1}$$

Sendo:

 I_1 = intensidade mínima do vale, referente à fração amorfa;

 I_2 = intensidade máxima do pico de difração, referente à fração cristalina.

4.4.4. <u>Termogravimetria e sua derivada, TGA/DTG</u>

A termogravimetria pode ser definida como um processo contínuo, no qual medese a variação de massa (perda ou ganho) de um determinado material, em função do tempo e/ou da temperatura, mediante uma programação controlada de temperatura (MOTHÉ, 2009). A partir desta técnica é possível acompanhar alterações de massa e estabelecer os intervalos de temperatura, mediante as transformações físicas (sublimação, evaporação, condensação) ou químicas (degradação, decomposição, oxidação) ocorridas durante o aquecimento (CANEVAROLO Jr, 2004).

O comportamento térmico de todos os materiais foi avaliado por termogravimetria, utilizando cadinho de platina. As análises foram conduzidas sob atmosfera de ar sintético com vazão de 50 mL.min⁻¹ e taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹, no intervalo da temperatura ambiente até 900 °C. Para os óxidos metálicos hidratados, a partir dos dados das curvas TGA/DTG, foi possível calcular o grau de hidratação (n), segundo a Equação 4.2 (TAGLIAFERRO; DA SILVA; DA SILVA, 2005):

$$18 n = \frac{X (M+18n)}{100} \tag{4.2}$$

Sendo:

X = porcentagem de massa de água liberada;

M = massa molecular do óxido resultante da análise térmica;

n = número de moléculas de água.

4.4.5. Calorimetria Exploratória Diferencial, DSC

A calorimetria exploratória diferencial define-se como uma técnica termoanalítica, na qual medem-se as temperaturas e o fluxo de calor associado com às transições da amostra, em relação a um material de referência termicamente inerte, submetidos a uma programação controlada de temperatura. Estas medidas proporcionam informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas, as quais incluem processos endotérmicos, exotérmicos ou mudanças na capacidade calorífica (MOTHÉ, 2009).

Os calores envolvidos e as temperaturas de transição dos materiais definidos foram avaliados por calorimetria exploratória diferencial. As análises foram realizadas em cadinho de alumínio selado, sob atmosfera de nitrogênio, com vazão de 50 mL.min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, no intervalo da temperatura ambiente até 400 °C.

4.4.6. <u>Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia</u> dispersiva de raios X, MEV/EDX

As características microestruturais de um material, tais como tamanho e forma de grão, composição, distribuição de fases, defeitos cristalinos, superfícies, etc, podem ser determinadas por técnicas de microscopia. Na microscopia eletrônica ocorre a interação do feixe de elétrons incidente com a superfície da amostra, na qual parte do feixe é refletida e parte coletada pelo detector (CALLISTER Jr., 2008). Esta interação provoca a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, Auger e raios X característicos.

As superfícies da folha bruta, celulose e híbridos foram investigadas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura, com uma aceleração de voltagem de 20 kV. As amostras secas foram fixadas em um suporte, com o auxílio de uma fita de carbono autocolante dupla face, submetidas ao recobrimento metálico com ouro e analisadas por elétrons secundários. Os elementos foram detectados por um espectrômetro de energia dispersiva de raios X, sem a necessidade de recobrimento com ouro.

Para a matriz e compósitos de PU, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução, com uma aceleração de voltagem de 5 kV. O preparo das amostras procedeu-se analogamente aos demais materiais.

4.4.7. Densidade aparente

A densidade aparente dos compósitos de PU foi determinada calculando-se a média dos resultados da razão entre a massa e o volume de seis CP's por material, nas

diferentes proporções de aditivos, segundo Narine et al. (2007). As medições de massa foram realizadas em balança analítica com precisão de \pm 0,0001 g, enquanto as dimensões das amostras cúbicas foram efetuadas com o auxílio de um paquímetro analógico com precisão de \pm 0,1 mm.

4.4.8. Ensaios de compressão

Os CP's, sob a forma de cubos com dimensões iguais a 45 mm, foram cortados a partir dos blocos dos respectivos compósitos PU + Celfb; PU + $M_yO_z.nH_2O$ e PU + (100-x)Celfb/xM_yO_z.nH₂O. Os ensaios de compressão foram conduzidos a temperatura ambiente, em uma Máquina Universal de Ensaios Mecânicos, de acordo com a norma ASTM D1621-10. A força de compressão de 5 kN foi aplicada no sentido contrário ao da expansão dos compósitos (eixo Z), com uma velocidade de 2,5 mm.min⁻¹. Para o primeiro CP de cada material a compressão foi realizada até o limite final do ensaio (~ 5 mm), a fim de avaliar a capacidade de absorção de energia na deformação e, consequentemente, a recuperação do material celular. Para os demais CP's, a carga compressiva foi aplicada até 25 % de deformação.

Os ensaios de compressão foram realizados em seis corpos de prova para cada compósito produzido. Os valores de resistência à compressão foram calculados baseados no método padrão, para deformações de 10 %; e os respectivos módulos de Young foram calculados a partir da Lei de Hooke, ambos segundo a norma ASTM D1621-10.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. AVALIAÇÃO MACROSCÓPICA

5.1.1. Folha de bananeira e celulose

A Figura 5.1 demonstra os aspectos macroscópicos das folhas de bananeira bruta (Fb) e das celuloses extraídas pelas diferentes propostas de tratamento químico (P1, P2 e P3).

Figura 5.1 - Transformação macroscópica em função dos tratamentos químicos: (a) folha de bananeira bruta, (b) celulose P1, (c) celulose P2 e (d) celulose P3, em placas de Petri com 10 cm de diâmetro.



Fonte: Produção da autora.

A celulose P1 (Figura 5.1b) apresenta-se mais amarelada, em relação à celulose P2 (Figura 5.1c) e P3 (Figura 5.1d), devido ao número de ataques ácidos ser menor, o qual está relacionado à remoção da fração amorfa: lignina e hemicelulose. Segundo (TSERKI et al., 2005), a mistura ácida reage primeiramente com as frações amorfas, as quais impedem sua difusão para a fração cristalina, preservando-a. Na proposta P1, 1 ataque ácido/1 ataque básico, a hemicelulose solubiliza-se a baixas concentrações de álcalis, enquanto a lignina hidrolisa-se em meio básico (KABIR et al., 2012b); (ALBINANTE; PACHECO; VISCONTE, 2013). Ou seja, tais tratamentos não foram suficientes para remoção da lignina, a qual apresenta-se marrom, tornando a celulose P1 com tom mais amarelado. A Figura 5.2 demonstra a efetividade do número de ataques ácido na remoção da lignina.
Figura 5.2 - Diferenças na remoção da lignina mediante (a) um ataque ácido e (b) dois ataques ácido.



Fonte: Produção da autora.

A partir das Figuras 5.2a e 5.2b nota-se o efeito dos tratamentos químicos efetuados em Fb, com relação à remoção da fração amorfa. A Figura 5.3, por sua vez, esquematiza a transformação macroscópica do componente vegetal (folha de bananeira *in natura*) até a obtenção do componente celulósico, considerando-se os dois ataques ácido (P2).

Figura 5.3 - Transformação macroscópica da folha de bananeira *in natura*: (a) folha de bananeira bruta e seca e (b) celulose após dois ataques ácido (P2) pulverizada a 20 mesh, em placas de Petri com 10 cm de diâmetro.



Fonte: Produção da autora.

5.1.2. <u>Óxidos metálicos hidratados</u>

A partir dos metais Nb, Al e Zn foram obtidos os respectivos óxidos hidratados: $Nb_2O_5.nH_2O$, $Al_2O_3.nH_2O$ e Zn $O.nH_2O$. Após a secagem, todos os óxidos apresentaram-se brancos sob a forma de um pó fino.

Segundo Lee (1999), a cor dos compostos está associada às transições eletrônicas *d-d* dos metais. Para os metais estudados, o zinco apresenta o orbital *d* preenchido, enquanto alumínio não possui tal orbital, com configuração $3s^23p^1$ para a última camada. E o nióbio apresenta a configuração $4d^45s^1$, com orbital d parcialmente preenchido. Entretanto, nos pentóxidos os metais possuem configuração d0 e, consequentemente, são brancos. A Figura 5.4 apresenta somente o óxido de zinco hidratado (ZnO.nH₂O), uma vez que os óxidos de alumínio hidratado (Al₂O₃.nH₂O) e de nióbio hidratado (Nb₂O₅.nH₂O) exibiram as mesmas características macroscópicas.

Figura 5.4 - Óxido de zinco hidratado, ZnO.nH₂O, em placa de Petri com 10 cm de diâmetro.



Fonte: Produção da autora.

5.1.3. <u>Híbridos orgânico-inorgânicos</u>

Exceto pelas proporções que exibiram separação de fases visível macroscopicamente, todos os híbridos orgânico-inorgânico deste trabalho apresentaramse amarelos, sem qualquer distinção perceptível a olho nu. A Figura 5.5 exibe os aditivos híbridos escolhidos no estudo de proporção, discutido adiante no item 5.2.3.

Figura 5.5 - Aditivos híbridos escolhidos no estudo de proporção: (a) 97Celfb/3 Nb₂O₅.nH₂O, (b) 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O e (c) 97Celfb/3ZnO.nH₂O, em placas de Petri com 10 cm de diâmetro.



Fonte: Produção da autora.

A Figura 5.6 exibe as proporções que, a partir das quais foram observadas separação entre as fases celulósica e inorgânica, após a síntese, no momento da filtração.

Figura 5.6 - Proporções dos híbridos com separação de fases: (a) 95Celfb/5Nb₂O₅.nH₂O, (b) 93Celfb/7Al₂O₃.nH₂O e (c) 85Celfb/15ZnO.nH₂O, em placas de Petri com 10 cm de diâmetro.



Fonte: Produção da autora.

De acordo com a Figura 5.6 nota-se uma pequena mudança na coloração nos híbridos 95Celfb/5Nb₂O₅.nH₂O (Figura 5.6a) e 85Celfb/15ZnO.nH₂O (Figura 5.6c), apresentando-se esbranquiçados, devido a presença dos respectivos óxidos na superfície da celulose. Por outro lado, no híbrido 93Celfb/7Al₂O₃.nH₂O (Figura 5.6b) foi observada a presença de grumos, indicados pelas setas, devido à aglutinação do Al₂O₃.nH₂O na superfície da celulose. Acredita-se que esta aglutinação tenha ocorrido devido ao aspecto do respectivo óxido formado, o qual é extremamente gelatinoso, não influenciando na coloração do material final.

5.1.4. <u>Matriz e compósitos</u>

A Figura 5.7 ilustra a matriz de poliuretano (PU) e os respectivos compósitos contendo a celulose (Celfb) como aditivo nas diferentes quantidades incorporadas.

Figura 5.7 - Seções de 10 x 5 cm retiradas do interior dos blocos: (a) poliuretano puro (PU), (b) PU + 1% Celfb, (c) PU + 2% Celfb, (d) PU + 3% Celfb, (e) PU + 4% Celfb e (f) PU + 5% Celfb.



Fonte: Produção da autora.

Todos os compósitos, independente do aditivo incorporado, apresentaram as mesmas características da matriz pura (Figura 5.7a). A partir das Figuras 5.7b, 5.7c, 5.7d, 5.7e e 5.7f é possível identificar as partículas de celulose no interior da espuma, além de uma maior distribuição com o aumento da porcentagem adicionada.

Os compósitos contendo os híbridos orgânico-inorgânico exibiram os mesmos aspectos em termos de cor e distribuição destes aditivos. Nos compósitos contendo a fração inorgânica esta distribuição não foi perceptível macroscopicamente devido ao fato de todos os óxidos metálicos hidratados serem brancos.

5.2. AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA: PRECURSORES E HÍBRIDOS

5.2.1. Isolamento da celulose

Para a determinação das condições de isolamento da celulose a partir da folha de bananeira foi realizado um estudo, a fim de verificar qual a metodologia de tratamento químico adequada, avaliando-se as propriedades físico-químicas e o efeito das modificações na estrutura do material isolado. Ambas as propostas P1, P2 e P3, descritas na Tabela 5.1, foram caracterizadas individualmente e comparadas ao material de partida (folha bruta).

Inicialmente, para confirmar o isolamento da celulose a partir dos tratamentos químicos avaliados, calculou-se o rendimento de cada proposta. Este rendimento foi calculado em função dos valores da massa inicial de folha bruta e massa final do material seco. A Tabela 5.1 apresenta os valores obtidos.

METODOLOGIA	Massa inicial	Massa final	Rendimento
	(g)	(g)	(%)
P1	10,0018	2,5503	25,50
P2	10,0006	2,6008	26,01
P3	10,0022	2,3028	23,02

Tabela 5.1 - Rendimento de celulose para as propostas de tratamento químico da folha de bananeira.

Fonte: Produção da autora.

Baseado nos resultados apresentados por Bilba; Arsene; Ouensanga (2007), a folha de bananeira apresenta a seguinte composição em massa: 23-28 % de celulose, 15-19 % de hemicelulose, 22-27 % de lignina, sendo o restante composto por extrativos, umidade e cinzas. Comparando-se a composição determinada pelos autores com os rendimentos obtidos, todas as propostas foram eficientes, extraindo praticamente toda a celulose contida na folha.

Após a confirmação do isolamento, avaliou-se a cristalinidade das celuloses, a fim de avaliar qual proposta de tratamento foi mais eficaz. Silva et al. (2009) definem a

celulose como um homopolissacarídeo linear, formado por unidades de glicose, eterificadas por ligações β -1,4-glicosídicas. Segundo Canevarolo Jr. (2010), a cristalinidade em polímeros é definida como o alinhamento dos segmentos das cadeias, com a formação de um arranjo tridimensionalmente perfeito, denominado domínio cristalino. Além disso, a linearidade dos polímeros influencia diretamente na cristalinidade, devido à maior facilidade no empacotamento das cadeias. Consequentemente, a celulose apresentará domínios amorfos e cristalinos.

A Figura 5.8 apresenta os difratogramas para a folha bruta, em comparação com as propostas P1, P2 e P3.

Figura 5.8 - Difratogramas de raios X para (a) folha bruta, (b) celulose P1, (c) celulose P2 e (d) celulose P3.



Fonte: Produção da autora.

Em todos os materiais observam-se três picos com valores de 2θ próximos a 15°, 22° e 35°, referentes aos planos cristalográficos (101), (002) e (040), respectivamente, os quais são intrínsecos de fibras lignocelulósicas (SATYANARAYANA; GUIMARÃES; WYPYCH, 2007; GUIMARÃES et al., 2009; GUIMARÃES et al., 2010; PEREIRA et al., 2014; LU et al., 2015).

De acordo com Ass; Belgacem; Frollini (2006), a celulose pode ser classificada em relação às regiões nas quais ocorrem difração. A celulose tipo I exibe um pico referente à fração cristalina em $22^{\circ} \le 2\theta \le 23^{\circ}$, enquanto para a celulose tipo II este pico ocorre em $18^{\circ} \le 2\theta \le 22^{\circ}$. As regiões correspondentes à fração amorfa para a celulose tipo I e celulose tipo II ocorrem em $18^{\circ} \le 2\theta \le 19^{\circ}$ e $13^{\circ} \le 2\theta \le 15^{\circ}$, respectivamente. Em todas as propostas, o material isolado foi classificado como celulose tipo I.

A partir dos resultados obtidos nos difratogramas foi possível estimar o índice de cristalinidade (I_c) do material celulósico, definido pela Equação 4.1. A Tabela 5.2 apresenta os valores dos I_c para a folha bruta e celulose isolada para as três propostas.

MATERIAL	I ₁ (u.a.)	$I_2(u.a.)$	I _c (%)
Folha bruta (Fb)	751	1242	39,5
Celulose (P1)	952	4556	79,1
Celulose (P2)	570	3272	82,6
Celulose (P3)	1086	5267	79,4

Tabela 5.2 – Valores dos índices de cristalinidade (I_c) para as celuloses extraídas pelas diferentes propostas de tratamento químico.

Fonte: Produção da autora.

Os resultados da Tabela 5.2 exibem um aumento significativo do índice de cristalinidade, comparado à folha bruta, o qual confirma satisfatoriamente o isolamento da celulose devido à eliminação das frações amorfas (lignina e hemicelulose). A proximidade entre os valores de I_c apontam que todas as propostas de tratamento químico foram eficientes para o isolamento da celulose, estando concordantes com os resultados de rendimento. Entretanto, a celulose P2 apresentou um valor relativamente maior, comparada às celulose de P1 e P3. Conforme Silva et al. (2009) e Albinante; Pacheco; Visconte (2013), as ligações de hidrogênio na celulose proporcionam uma forte tendência para a formação de cristais, tornando-a completamente insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos. Além disso, segundo Tserki et al. (2005), os grupos hidroxila que reagem com o agente de acetilação, são àqueles referentes à hemicelulose e lignina (fração amorfa). Já os grupos OH da celulose, por sua vez, sendo

a forma mais compactada devido a estas ligações, impedem a difusão do reagente, resultando na preservação da fração cristalina.

As modificações químicas ocorridas na superfície das celuloses foram avaliadas por FTIR. A Figura 5.9 apresenta os espectros de infravermelho referentes às propostas P1, P2 e P3, em comparação à folha bruta.

O espectro da folha de bananeira sem tratamento (Figura 5.9a) confirma que a fibra vegetal é composta não somente por celulose, mas também por outros materiais não-celulósicos, tais como lignina, pectina e hemicelulose (BENÍTEZ et al., 2013).

A banda na região de 3600-3200 cm⁻¹ refere-se à vibração do estiramento de vários grupos hidroxila (–OH). Segundo Ibrahim et al. (2010), dentre os componentes que contêm grupos hidroxila, pode-se citar água absorvida e álcoois alifáticos primário e secundário encontrados na celulose, hemicelulose e lignina. Na região de 2900-2800 cm⁻¹, observa-se a vibração associada ao estiramento de grupos –CH_n. Na região de 1700-1100 cm⁻¹, há a sobreposição de bandas devido aos grupos -C–C, –C=C, –OH, – C=O, –CH_n, –C–O–C e –CH, referente às ligações aromáticas, presentes na hemicelulose e lignina. E, de 900-700 cm⁻¹, há absorção de bandas -CH_n (alifáticas e aromáticas) dos carboidratos e lignina presentes no material bruto (BILBA; ARSENE; OUENSANGA, 2007; MERLINI; SOLDI; BARRA, 2011).



Figura 5.9 - Espectros na região do infravermelho para (a) folha bruta, (b) celulose P1, (c) celulose P2 e (d) celulose P3.

Fonte: Produção da autora.

No espectro da proposta P2 (Figura 5.9c) é possível verificar um sinal de alta intensidade em 1740 cm⁻¹, o qual refere-se à carbonila de um éster, confirmando a acetilação da folha bruta devido ao tratamento com a mistura ácida CH₃COOH/HNO₃. Observa-se também que na região de 3600-3200 cm⁻¹ há um estreitamento da banda, referente aos grupos –OH, sendo este um indicativo de que a acetilação foi parcial, ocorrendo somente nas hidroxilas mais externas da cadeia de celulose (D'ALMEIDA et al., 2005; LOPES et al., 2011; TELI; VALIA, 2013). Em 1271 cm⁻¹, pode-se identificar a banda relacionada ao estiramento dos acoplamentos –C–O, a qual também confirma a acetilação da folha. Além disso, variações na região entre 3000 e 2800 cm⁻¹, referentes aos acoplamentos –C–H, são indícios do tratamento químico utilizado.

A Figura 5.10 apresenta a proposta de mecanismo para P2, conforme resultados apresentados por FTIR. Este mecanismo foi dividido em três etapas: I) protonação do ácido acético com o catalisador ácido nítrico, II) ataque ácido na folha de bananeira e III) isolamento e acetilação da celulose, com regeneração do catalisador ácido nítrico (HNO₃).

Figura 5.10 - Proposta de mecanismo para o isolamento da celulose, via ataque ácido (P2), para a folha de bananeira.

I) Protonação do ácido acético



II) Ataque ácido na folha de bananeira



III) Isolamento e acetilação da celulose



Sendo \mathbf{R} = cadeia de celulose.

Fonte: Produção da autora.

A acetilação da folha de bananeira pelo mecanismo proposto também pode ser representada pela reação global, exibida na Figura 5.11.

Figura 5.11 - Representação da acetilação parcial da celulose, via tratamento ácido P2.



Fonte: Produção da autora.

Os espectros para as propostas P1 (Figura 5.10b) e P3 (Figura 5.10d) apresentaram um perfil similar, pois em ambas efetuou-se um ataque básico com NaOH, após o isolamento com a mistura ácida. Isto é, apesar da acetilação ter ocorrido não foi possível identificar a banda referente à carbonila do éster devido à remoção dos grupos acetila pela substituição por grupos hidroxila, o que pode ser confirmado na região de 3600-3200 cm⁻¹.

A Figura 5.12 retrata a proposta de mecanismo para P1 e P3, de acordo com os resultados apresentados por FTIR. Este mecanismo tem início com a celulose já acetilada, devido aos ataques ácidos (um para P1 e dois para P3) e término com o ataque básico com NaOH.

Figura 5.12 - Proposta de mecanismo para o isolamento da celulose, via ataque básico (P1 e P3), para a folha de bananeira.



I) Introdução de grupos OH

Com os grupos acetila eliminados, a celulose retoma à sua estrutura original, somente com grupos OH, confirmados pela banda na região de 3600-3200 cm⁻¹. Entretanto, após a neutralização e eliminação dos grupos acetila, as hidroxilas serão grupos susceptíveis ao ataque da base. Logo, tem-se que:

III) Isolamento e ataque básico da celulose





Fonte: Produção da autora.

A Figura 5.13 apresenta a proposta para a reação global do ataque básico.

Figura 5.13 - Representação do isolamento da celulose, via tratamento básico P1 e P3.



Fonte: Produção da autora.

Como o presente trabalho visa o desenvolvimento de compósitos poliméricos, a introdução de grupos hidrofóbicos na estrutura da celulose favorecerão a compatibilidade com a matriz, aumentando a adesão na interface (KABIR et al., 2012b). A partir das modificações químicas ocorridas na celulose e considerando-se sua aplicação na síntese de compósitos, a proposta P2 apresenta-se como a melhor opção pois, dentre as propostas avaliadas, a acetilação destaca-se por ser uma modificação química superficial e menos agressiva, contribuindo para a preservação da fração cristalina e apresentando-se eficiente no isolamento.

Após a confirmação do isolamento, assim como as modificações químicas ocorridas na estrutura da fração orgânica, o comportamento térmico também foi avaliado.

O perfil de degradação térmica de um material, em condições não isotérmicas, fornece informações quanto a sua resistência ou estabilidade térmicas, quando submetido à variações de temperatura (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

As diferenças estruturais dos três componentes majoritários presentes nas fibras lignocelulósicas estão diretamente relacionadas às etapas de perda massa, durante a decomposição (YANG et al., 2007). A hemicelulose é composta por vários sacarídeos

de cinco e seis carbonos e exibe uma estrutura amorfa e repleta de ramificações, a qual decompõe-se facilmente a baixas temperaturas, liberando voláteis como CO, CO₂ e alguns hidrocarbonetos. Por outro lado, a celulose um homopolissacarídeo linear, constituída por unidades de glicose, sem ramificações, exibe uma alta estabilidade térmica. E a lignina, por possuir uma estrutura amorfa, altamente ramificada, com vários anéis aromáticos, decompõe-se lentamente no intervalo da temperatura ambiente até 900 °C (YANG et al., 2007; SILVA et al., 2009; KABIR et al., 2012b). As Figuras 5.14a a 5.14d apresentam os perfis das curvas TGA/DTG para a folha bruta e celuloses isoladas.

Figura 5.14 - Perfis das curvas TGA/DTG para (a) folha bruta, (b) celulose P1, (c) celulose P2 e (d) celulose P3.



Fonte: Produção da autora.

De acordo com os perfis térmicos, as curvas TGA/DTG exibiram de três a quatro eventos térmicos: o primeiro exibe a desidratação da celulose, o segundo a combustão da hemicelulose, o terceiro a combustão da celulose e o quarto a degradação da lignina remanescente (MUSTATA et al., 2015; DA SILVA et al., 2015).

Primeiramente, verifica-se uma mudança na inclinação da curva de perda de massa, indicando que os materiais isolados apresentam diferentes teores de celulose, os quais são inerentes aos tratamentos químicos efetuados. Tal fato pode ser relacionado ao comparar os eventos de maior perda de massa das celuloses P1, P2 e P3 com a folha bruta, nos quais verifica-se um aumento na porcentagem de perda, relativa à fração celulósica. Entretanto, nota-se que no segundo evento das propostas P1 e P3, não há separação das frações referentes à hemicelulose e celulose, indicando uma sobreposição de suas respectivas decomposições, o que compromete a eficiência destes tratamentos no isolamento da celulose. Diferentemente, a proposta P2 exibe estes dois eventos bem distintos, indicando que grande parte da quantidade de hemicelulose foi removida, quando comparada à folha bruta e que a fração de interesse (celulose) foi isolada. A Tabela 5.3 apresenta os dados obtidos a partir da termogravimetria.

	Intervalos	Perda de massa	Temperatura	Resíduo
MATERIAL	Curvas TGA (°C)	Curvas TGA	Curva DTG	Experimental
		(%)	(°C)	(RE) (%)
	25-165	7,81	76	
Folha de	165-413	46,33	323	12,05
bananeira bruta	413-574	32,18	457	
	574-900	1,63	661	
	25-170	4,78	63	
Celulose P1	170-426	61,36	370	10,21
	426-900	23,65	-	
	25-162	4,77	63	
Celulose P2	162-300	8,13	294	11,26
	300-460	67,09	346	
	460-900	8,75	551	
	25-165	6,06	60	
Celulose P3	165-461	70,46	365	8,17
	461-900	15,31	525	

Tabela 5.3 – Dados das curvas TGA/DTG para a folha bruta e celuloses isoladas em atmosfera de ar sintético

Fonte: Produção da autora.

Segundo os dados da Tabela 5.3, outro fator que evidencia o efeito dos tratamentos químicos nos materiais isolados é a temperatura da curva DTG do evento de

maior perda de massa. Relacionando-se tais temperaturas, nota-se uma diferença em todas as propostas, quando comparadas à folha bruta (323 °C): 370 °C para P1, 346 °C para P2 e 365 °C para P3. Contudo, estas temperatura também são um indicativo da estabilidade térmica dos materiais isolados. Neste caso, a celulose de P2 é o material menos estável termicamente, em relação à P1 e P3, porém ainda é mais estável em relação à folha bruta. Esta diminuição na estabilidade térmica também foi observada por Teli; Valia (2013). Os autores utilizaram fibras de bananeira acetiladas para aplicação em absorção de óleos, visando a limpeza de derramamentos de petróleo. O comportamento térmico das fibras bruta e acetiladas foi avaliado por termogravimetria e os resultados indicaram que o material acetilado apresentou uma estabilidade térmica menor. De acordo com os autores, a perda de estabilidade térmica pode estar relacionada à desintegração das interações intermoleculares (ligações de hidrogênio) devido à acetilação, isto é, a substituição de grupos OH por grupos acetila. Os resultados são concordantes com as observações feitas por FTIR, pois ambas as propostas P1 e P3, as quais não possuem acetilação parcial apresentam uma maior estabilidade térmica. Além disso, os mecanismos propostos para todos os tratamentos químicos confirmam tais observações.

Avaliando-se o evento de maior perda de massa para as três celuloses, observa-se que P2 exibe o pico da DTG mais pontiagudo e afunilado, indicando o isolamento da fração celulósica mais pura, em relação à P1 e P3, corroborando com os resultados de rendimento e índice de cristalinidade (I_c). Como mencionado, o agente da acetilação reage primeiramente com as frações amorfas, as quais impedem sua difusão para a fração cristalina preservando-a (TSERKI et al., 2005).

Os perfis das curvas TGA/DTG para as propostas P1 e P3 também podem ser correlacionados com os tratamentos químicos realizados. Avaliando-se o primeiro evento de ambas, P3 apresenta uma maior perda de massa (6,06 %), referente à perda de grupos hidrofílicos (OH), em relação à P1 (4,18 %). Como em P3 efetuam-se dois ataques ácidos, é necessária uma quantidade muito maior de álcali para a remoção dos grupos acetila. Logo, a celulose retoma à sua estrutura original, somente com grupos OH, como discutido nos resultados de FTIR e mecanismos.

Baseado nos resultados das curvas TGA/DTG de P1 e P3, também é possível afirmar que P3 exibiu uma menor perda de massa no terceiro evento (15,31 %), comparada com P1 (23,65 %), evidenciando que P3 removeu uma maior fração de lignina, porém ambas as propostas foram pouco eficientes em relação à P2 (8,75 %). Segundo Kabir et al. (2012b) e Albinante; Pacheco; Visconte (2013), a hemicelulose é solúvel a baixas concentrações de álcalis, enquanto a lignina sofre hidrólise básica. Ou seja, por P1 ser composta por um ataque ácido e um ataque básico, tais tratamentos não foram suficientes para remoção da lignina. Outra evidência que justifica tal fato é a perda de massa contínua no quarto evento de P1, também relacionado à degradação da lignina, que ocorre da temperatura ambiente até 900 °C (MUSTATA et al., 2015).

A partir das observações sobre o comportamento térmico das celuloses obtidas nas três propostas, P2 ainda apresenta-se como a melhor opção de tratamento. Apesar da perda de estabilidade térmica, frente às outras propostas, P2 apresenta a fração celulósica devidamente isolada, com grande parte de sua fração amorfa eliminada (Figura 5.14 e Tabela 5.3).

As Figuras 5.15a, 5.15b, 5.15c e 5.15d apresentam as micrografias para a folha de bananeira bruta, P1, P2 e P3, respectivamente.

Figura 5.15 - Micrografias para (a) folha bruta, (b) celulose P1, (c) celulose P2 e (d) celulose P3, com ampliação de 100x.



Fonte: Produção da autora.

As fibras lignocelulósicas são formadas a partir das microfibrilas de celulose cristalina, envoltas em uma matriz amorfa composta por hemicelulose e lignina, as quais ligam tais microfibrilas por meio de ligações de hidrogênio, com a formação de uma rede tridimensional (MERLINI; SOLDI; BARRA, 2011; KABIR et al., 2013). Na micrografia da folha bruta (Figura 5.15a) observam-se tais características, como reportadas pelos autores, além de um aspecto rugoso.

Kabir et al. (2013) avaliaram os efeitos das modificações químicas nas superfícies das fibras de cânhamo, tratadas com hidróxido de sódio, ácido acético/anidrido acético e siloxano oligomérico. Segundo os autores, as micrografias para a fibra acetilada e tratada com NaOH exibiram em suas superfícies as microfibrilas de celulose, separadas individualmente, devido à remoção do revestimento amorfo (hemicelulose e lignina). Entretanto, as microfibrilas de celulose para a fibra acetilada apresentaram-se mais fragmentadas e individualizadas.

Comparando-se os resultados apresentados pelos autores com a micrografia de P2 (Figura 5.15c), observa-se uma superfície mais limpa e fragilizada, com microfibrilas

curtas, devido à remoção do revestimento amorfo, ocasionada pelo tratamento com a mistura ácida. A acetilação remove o revestimento amorfo de hemicelulose e lignina, evidenciando as microfibrilas de celulose (KABIR et al., 2013).

Nas micrografias de P1 (Figura 5.15b) e P3 (Figura 5.15d), observa-se uma superfície mais rugosa, com microfibrilas finas e emaranhadas, como consequência do tratamento básico, porém mais compactadas, em relação à P2 (GU, 2009; SANCHEZ et al., 2010; MERLINI; SOLDI; BARRA, 2011).

A partir das análises de EDX da folha bruta foi possível identificar a presença de potássio, elemento característico da própria bananeira (BORGES et al., 2006). Entretanto, em P2 há a remoção deste elemento devido ao tratamento químico utilizado. Em P1 e P3 foi confirmada a presença de sódio, devido ao tratamento básico, como proposto no mecanismo. Como em P3 foram realizados dois ataques ácidos, a disponibilidade de sítios para a entrada do sódio foi menor, confirmado pela porcentagem identificada no EDX (0,29 %). Em P1, com um ataque ácido, a acetilação ocorreu em menos sítios, sendo necessária pouca quantidade de NaOH para a remoção destes grupos. Logo, P1 apresenta maior quantidade de sódio (0,50 %). As micrografias das folha bruta e materiais isolados corroboram com todos os resultados apresentados confirmando a extração da celulose a partir da folha de bananeira.

As celuloses obtidas nos tratamentos químicos foram submetidas a testes de intumescimento em água por 1 h, uma vez que o intumescimento é uma etapa crucial para a síntese dos híbridos. Segundo os testes, somente a celulose obtida em P2 dispersou-se em água, com a liberação das microfibrilas de celulose, o que não ocorreu para as celuloses de P1 e P3. A dispersão das microfibrilas proporcionou um aumento na área de contato, que favorecerá a precipitação dos óxidos metálicos hidratados na síntese dos híbridos orgânico-inorgânicos.

A partir de todos os resultados apresentados para as três celuloses obtidas nas diferentes propostas de tratamentos químicos, a proposta P2 mostrou-se a melhor metodologia para o isolamento da celulose proveniente das folhas de bananeira.

5.2.2. Síntese e caracterização dos óxidos metálicos hidratados

O método de precipitação possui diversos fatores os quais influenciam não somente no equilíbrio químico, mas também na pureza e propriedades físicas do respectivo precipitado. Dentre estes parâmetros, pode-se citar a concentração dos íons presentes, o pH, o agente precipitante, a temperatura, a lavagem do precipitado, digestão do precipitado etc (SKOOG et al., 2014).

O primeiro parâmetro a ser considerado foi o pH para a precipitação dos óxidos metálicos hidratados de zinco, alumínio e nióbio. O gráfico, representado na Figura 5.16, exibe as faixas de pH de alguns hidróxidos metálicos. De acordo com o gráfico, a área hachurada indica a faixa de pH necessário para atingir seus respectivos produtos de solubilidade (Kps) e as áreas em branco denotam a faixa em que os íons permanecem em solução. Como os pH's para Nb₂O₅.nH₂O, Al₂O₃.nH₂O e ZnO.nH₂O foram de 8,0; 9,0 e 10,0, respectivamente, todos encontram-se dentro da faixa necessária para a precipitação.





Fonte: Adaptado de VOGEL (1981).

Outro parâmetro importante foi o agente precipitante. Na Tabela 4.3, das condições de síntese dos óxidos, somente para a precipitação do ZnO.nH₂O utilizou-se NaOH como agente precipitante, ao invés de hidróxido de amônio (NH₄OH). Segundo Vogel (1981), a não precipitação do ZnO.nH₂O, em presença de solução de NH₄OH se justifica pela formação do sal de amônio, pois este reduz a concentração dos íons hidroxila (OH) e impede que o Kps seja atingido. Isto é, como a reação é reversível, o equilíbrio é deslocado no sentido inverso, de formação de reagentes, ocasionando o chamado efeito do íon comum, representado pela Equação química 5.1. Para a representação das reações considerou-se o meio reacional descrito na Tabela 4.3.

$$Zn_{(aq.)}^{2+} + 2 Cl_{(aq.)}^{-} + 2 NH_4 OH_{(l)} \longrightarrow Zn(OH)_{2(l)} + 2 NH_4 Cl_{(l)}$$
(5.1)

Além do tipo de agente precipitante, a concentração deste no meio reacional também é relevante na precipitação dos óxidos, principalmente na síntese do ZnO.nH₂O, devido à utilização de uma base forte (NaOH).

De acordo com Vogel (1981), Zn(OH)₂ precipita-se facilmente com NaOH, entretanto um excesso de NaOH pode provocar a solubilização do óxido, formando tetrahidroxizincato de sódio, o qual é solúvel, descrita na Equação química 5.2.

$$Zn(OH)_{2(s)} + NaOH_{(l)} \leftrightarrow Na_2[Zn(OH)_4]_{(l)}$$

$$(5.2)$$

A reação apresenta-se sob a forma de equilíbrio, uma vez que o hidróxido de zinco se reconstituiu devido ao seu caráter anfótero. Logo, a concentração do agente precipitante é um fator relevante, pois está diretamente relacionada ao controle do pH no meio reacional, como discutido.

O processo de digestão dos precipitados também se mostra relevante na síntese dos óxidos, principalmente na síntese do Al₂O₃.nH₂O. A digestão ou envelhecimento dos precipitados pode ser definida como o conjunto de transformações irreversíveis que ocorre em um precipitado, após sua formação (BACCAN et al., 2001). Nos precipitados gelatinosos, as partículas são muito finas e pequenas, tornando-se filtráveis após o processo de precipitação. Para impedir a perda do material no momento da filtração, o

óxido é aquecido em temperaturas brandas, ou até próximo do ponto de ebulição da solução (se a solubilidade permitir) para promover a aglomeração das partículas, favorecendo a filtrabilidade do material.

A lavagem dos óxidos também foi outro fator de suma importância. Para os óxidos Al₂O₃.nH₂O e ZnO.nH₂O, nos quais os metais de partida foram dissolvidos em HCl concentrado, foi necessária a completa remoção dos íons cloreto (Cl⁻) do meio reacional.

Após a abordagem dos parâmetros que influenciam na precipitação dos óxidos $Nb_2O_5.nH_2O$, $Al_2O_3.nH_2O$ e ZnO.nH₂O, as reações envolvidas nas sínteses podem ser representadas pelas Equações químicas 5.3, 5.4 e 5.5, respectivamente:

$$Nb_{(s)} + HNO_{3(l)} + HF_{(l)} \rightarrow [NbOF_5]_{(aq.)} + NO_{2(g)} + H_2O_{(l)}$$
(5.3)
$$[NbOF_5]_{(aq.)} + NH_4OH_{(l)} \rightarrow Nb_2O_5.nH_2O_{(s)} + NH_{4(aq.)}^+ + F_{(aq.)}^-$$

$$2 A l_{(s)} + 6 H C l_{(l)} \rightarrow 2 A l_{(aq.)}^{3+} + 6 C l_{(aq.)}^{-} + 3 H_{2(g)}$$

$$A l_{(aq.)}^{3+} + C l_{(aq.)}^{-} + N H_4 O H_{(l)} \rightarrow A l_2 O_3 . n H_2 O_{(s)} + N H_{4(aq.)}^{+} + C l_{(aq.)}^{-}$$
(5.4)

$$2 Zn_{(s)} + 6 HCl_{(l)} \rightarrow 2 Zn_{(aq.)}^{2+} + 6 Cl_{(aq.)}^{-} + 3H_{2(g)}$$

$$Zn_{(aq.)}^{2+} + Cl_{(aq.)}^{-} + NaOH_{(l)} \rightarrow ZnO.nH_2O_{(s)} + Na_{(aq.)}^{+} + Cl_{(aq.)}^{-}$$
(5.5)

A termogravimetria possibilita calcular o número de moléculas de água, isto é, o grau de hidratação (*n*), assim como determinar a temperatura necessária para efetuar o processo de calcinação dos óxidos hidratados. Na curva TGA, a temperatura de calcinação ($T_{cal.}$) pode ser definida como a temperatura na qual o material não exibe perda de massa. O processo de calcinação é fundamental para a determinação das estruturas cristalinas dos óxidos sintetizados, a partir da comparação com as fichas padrão JCPDS.

As Figuras 5.17a, 5.17b e 5.17c apresentam as curvas TGA/DTG para os óxidos metálicos hidratados Nb₂O₅.nH₂O, Al₂O₃.nH₂O e ZnO.nH₂O, respectivamente.





Fonte: Produção da autora.

De acordo com as curvas, todos os óxidos exibem dois eventos, os quais são identificados como etapas de desidratação. A primeira etapa refere-se à perda de moléculas de água fracamente ligadas e a segunda, à perda de moléculas de água fortemente ligadas ou condensação dos grupos hidroxila (TAGLIAFERRO; DA SILVA; DA SILVA, 2005; RODRIGUES; DA SILVA, 2009a).

A partir dos dados da Tabela 5.4, calculou-se o grau de hidratação, de acordo com a Equação 4.2, descrita no item 4.4.4. Os dados referentes às curvas TGA/DTG para os óxidos metálicos hidratados, assim como os valores de n e T_{cal.} estão apresentados na Tabela 5.4.

	Intervalos	Perda de	Temperatura	n Resíduo	Grau	Temperatura
	Curva	massa	Curva	Experimental	de	de calcinação
MATERIAL	TGA	Curva TGA	DTG	(RE)	hidratação	(T _{cal.})
	(°C)	(%)	(°C)	(%)	(<i>n</i>)	(°C)
	25-200	7,37	88			
Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	200-900	12,87	356	79,76	3,7	600
	25-196	10,06	78			
Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	196-900	22,19	295	67,75	2,7	1000
	25-144	1,41	90			
ZnO.nH ₂ O	144-900	21,27	270	77,32	1,3	600

Tabela 5.4 – Dados das curvas TGA/DTG para os óxidos metálicos hidratados em atmosfera de ar sintético

Fonte: Produção da autora.

Baseado na curva TGA/DTG e nos dados da Tabela 5.4, nota-se que a temperatura de calcinação para o Al₂O₃.nH₂O (1000 °C) é superior à temperatura observada na curva termogravimétrica (750 °C). De acordo com Shriver; Atkins (2008), a desidratação do Al₂O₃.nH₂O em temperaturas inferiores à 900 °C ocasiona a formação de estruturas policristalinas metaestáveis. Porém, a partir de 1000 °C é possível obter a α -alumina, sendo esta a fase mais estável presente no Al₂O₃.nH₂O, com estrutura cristalina bem definida. Desta forma, salienta-se que a temperatura adotada para o processo de calcinação do Al₂O₃.nH₂O foi de 1000 °C.

Outra análise térmica essencial é a calorimetria exploratória diferencial (DSC), na qual são calculadas as entalpias das transformações físico-químicas ocorridas mediante aquecimento. As Figuras 5.18a, 5.18b e 5.18c apresentam as curvas DSC para os óxidos hidratados Nb₂O₅.nH₂O, Al₂O₃.nH₂O e ZnO.nH₂O, respectivamente.

Figura 5.18 - Perfis das curvas DSC para os óxidos hidratados: (a) Nb₂O₅.nH₂O, (b) Al₂O₃.nH₂O e (c) ZnO.nH₂O, em atmosfera de nitrogênio.



Fonte: Produção da autora.

Segundo as curvas DSC, todos os óxidos metálicos hidratados exibem picos endotérmicos, referentes aos eventos de desidratação e transformações de fase. A curva DSC para o Nb₂O₅.nH₂O (Figura 5.18a) exibe um único pico, o qual denota a desidratação de moléculas de água fortemente ligadas. O Al₂O₃.nH₂O (Figura 5.18b), entretanto, apresenta dois picos que referem-se ao mesmo evento descrito para Nb₂O₅.nH₂O e um terceiro pico que configura a transformação das fases metaestáveis presente em sua composição, enquanto a curva DSC para o ZnO.nH₂O (Figura 5.18c) apresenta dois picos relativos aos mesmos eventos descritos para o Al₂O₃.nH₂O.

Comparando-se as curvas DSC, nota-se que somente o ZnO.nH₂O exibe em seu primeiro evento um pico largo e bipartido, possivelmente devido à presença de íons sódio provenientes do agente precipitante. Outro ponto relevante a salientar é que as alterações nos perfis das curvas DSC, comparadas às curvas TGA/DTG, são decorrentes à diferença nas atmosferas. A Tabela 5.5 apresenta os dados obtidos pelas curvas DSC.

	Intervolos Curvo	Entolpio do rosoão	Tomporatura inicial
MATERIAL	DSC (°C)	ΔH (J.g ⁻¹)	do evento T _{inicial} (°C)
Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	167-206	78	183
	144-160	5	150
Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	183-217	137	186
	250-356	290	294
	143-225	440	161
ZnO.nH ₂ O	238-300	85	255

Tabela 5.5 – Dados das curvas DSC para os óxidos metálicos hidratados em atmosfera de nitrogênio.

Fonte: Produção da autora.

Uma vez avaliado os perfis térmicos das frações inorgânicas, a comparação entre os difratogramas dos materiais hidratados e calcinados mostra-se necessária, a fim de determinar a respectiva estrutura cristalina de cada óxido metálico hidratado. As estruturas hidratada e calcinada estão representadas pelas Figuras 5.19a e 5.19b para o Nb₂O₅.nH₂O, 5.20c e 5.20d para o Al₂O₃.nH₂O e 5.21e e 5.21f para o ZnO.nH₂O.

Figura 5.19 - Difratogramas para: (a) Nb₂O₅.nH₂O e (b) Nb₂O₅ calcinado à 600 °C.



Fonte: Produção da autora.

Figura 5.20 - Difratogramas para: (c) Al₂O₃.nH₂O e (d) Al₂O₃ calcinado à 1000 °C.



Figura 5.21 - Difratogramas para: (e) ZnO.nH₂O e (f) ZnO calcinado à 600 °C.





O difratograma para o Nb₂O₅.nH₂O (Figura 5.19a) sintetizado via PC exibe um perfil com características amorfas, similar à trabalhos anteriores, obtido pela mesma metodologia de precipitação (OTTOBONI, 2011; MASCHIO; PEREIRA; DA SILVA, 2012). No difratograma para o óxido calcinado (Figura 5.19b) foram identificados picos característicos da estrutura cristalina ortorrômbica do Nb₂O₅, segundo comparação com a ficha padrão JCPDS 271003 e com a literatura (LIU; XUE; LI, 2011).

No difratograma do óxido de alumínio hidratado (Figura 5.20c) observa-se a presença da gibbsita ou hidróxido de alumínio (γ -Al(OH)₃), sendo esta a precursora para a obtenção das diferentes fases transicionais da alumina (MALKI et al., 2014). Segundo

Bhattacharya et al. (2004), entre 400-900 °C são formadas várias fases metaestáveis com estruturas polimórficas, tais como χ , κ , γ , δ , θ , ρ etc. À 1000 °C ocorre a completa transformação da χ a κ -alumina e à 1100 °C há o surgimento da α -alumina juntamente com a κ -alumina. Comparando-se o difratograma do Al₂O₃ calcinado até 1000 °C (Figura 5.20d) com os resultados apresentados pelos autores, pode-se afirmar a obtenção da mesma mistura de fases. Apesar do surgimento da α -alumina ocorrer somente a partir de 1100 °C, acredita-se que sua presença seja devido ao tempo de exposição do óxido na temperatura de 1000 °C (6 h).

As Figuras 5.21e e 5.21f exibem os difratogramas para o óxido de zinco hidratado e calcinado à 600 °C, respectivamente. O óxido calcinado apresenta picos característicos da estrutura hexagonal da wurtzita, estando de acordo com a ficha padrão JCPDS 361451 e com a literatura (MUTHUKUMARAN; GOPALAKRISHNAN, 2012; SORNALATHA; MURUGAKOOTHAN, 2014; RAJA; RAMESH; GEETHA, 2014).

A abordagem dos parâmetros que influenciam as sínteses dos óxidos metálicos hidratados, assim como as caracterizações são de suma importância, pois a partir destes materiais foram obtidos os híbridos orgânico-inorgânicos.

5.2.3. <u>Síntese dos híbridos (100-x)Celfb/xM_vO_z.nH₂O: estudo de proporção</u>

A definição da melhor relação entre a celulose e os óxidos metálicos hidratados foi realizada a partir da termogravimetria. Para o estudo de proporção todos os híbridos foram comparados aos seus respectivos precursores celulose e óxidos metálicos hidratados. A fração celulósica utilizada para a síntese dos híbridos, assim como o seu comportamento térmico foram discutidos no item 5.2.1. Analogamente à celulose, o comportamento térmico dos óxidos metálicos hidratados encontra-se descrito no item 5.2.2. Logo, neste item foram relatadas somente as comparações entres as curvas TGA dos híbridos e seus respectivos precursores. As curvas TGA/DTG individualizadas de todas as proporções dos aditivos híbridos (100-x)Celfb/xNb₂O₅.nH₂O, (100-x)Celfb/xAl₂O₃.nH₂O e (100-x)Celfb/xZnO.nH₂O encontram-se no Apêndice A.

A partir das curvas TGA/DTG dos híbridos, os seguintes parâmetros foram avaliados: diferença de temperatura da curva DTG, porcentagem de perda no evento de maior perda de massa e comparação entre as porcentagens de resíduo experimental (%RE) e resíduo teórico (%RT). A %RE pode ser definida como a quantidade de material obtida ao final da análise, ou seja, a massa remanescente no cadinho. E a %RT refere-se à soma dos resíduo experimental da fração celulósica com a fração de óxido calculada. E, segundo Maschio; Pereira; Da Silva (2012) e Pereira et al. (2014), quanto maior a diferença de temperatura do híbrido, em comparação com os precursores (Celfb e M_yO_z.nH₂O), maior a interação entre o inorgânico e a fração celulósica.

Como mencionado na Tabela 4.4, foram sintetizadas várias proporções com diferentes variações mássicas entre celulose e óxidos metálicos hidratados. De acordo com a avaliação macroscópica (item 5.1.3), foi observada separação de fases, visível macroscopicamente, a qual desqualificaria o material como um híbrido. Entretanto, todos os resultados de termogravimetria foram apresentados e avaliados a fim de demonstrar como a análise térmica apresenta-se eficaz na definição das proporções destes híbridos orgânico-inorgânicos.

A seguir, seguem as definições das proporções para os híbridos (100-x)Celfb/xNb₂O₅.nH₂O, (100-x)Celfb/xAl₂O₃.nH₂O e (100-x)Celfb/xZnO.nH₂O.

a) Híbridos (100-x)Celfb/xNb₂O₅.nH₂O

A Figura 5.22 apresenta as curvas TGA para os híbridos de nióbio e os seus respectivos precursores.



Figura 5.22 - Perfis das curvas TGA para os híbridos (100-x)Celfb/xNb₂O₅.nH₂O, em atmosfera de ar sintético, para x = 3, 5, 10, 15 e 20.

Fonte: Produção da autora.

As curvas TGA para as proporções 97/3 e 95/5 exibem dois eventos térmicos: o primeiro denota a desidratação da celulose e do Nb₂O₅.nH₂O, referente às moléculas de água fracamente ligadas e o segundo denota a combustão da hemicelulose, celulose, a segunda etapa de desidratação, relativa às moléculas de água fortemente ligadas, e à degradação da lignina remanescente. Os demais híbridos, 90/10, 85/15 e 80/20 apresentaram três eventos referentes às mesmas etapas descritas para os híbridos 97/3 e 95/5 e um terceiro evento similar ao ocorrido na celulose isolada, relativo à degradação da lignina remanescente. Esta mudança no perfil caracteriza-se devido à separação de fases observada macroscopicamente, o que denota a não formação do híbrido satisfatoriamente. A Tabela 5.6 exibe os dados obtidos por termogravimetria.

	Intervalos	Perda de	Temperatura	Resíduo	Resíduo
MATERIAL	Curva TGA	massa Curva	Curva DTG	Experimental	Teórico
	(°C)	TGA (%)	(°C)	RE (%)	RT (%)
	25-162	4,77	63		
Celfb	162-300	8,13	294	11,26	-
	300-460	67,09	346		
	460-900	8,75	551		
	25-200	7,37	88		
Nb ₂ O ₅ .3,7H ₂ O	200-900	12,87	356	79,90	-
	25-170	4,33	61		
97/3	170-900	88,68	373	6,99	14,26
	25-174	5,06	59		
95/5	174-900	85,65	363	9,29	16,26
	25-178	5,79	61		
90/10	178-474	72,20	356	13,01	21,26
	474-900	9,00	582		
	25-178	6,82	59		
85/15	178-478	70,26	355	14,32	26,26
	478-900	8,60	572		
	25-174	5,65	61		
80/20	174-483	68,15	359	16,92	31,26
	483-900	9,28	606		

Tabela 5.6 - Dados das curvas TGA/DTG para os híbridos (100-x)Celfb/xNb₂O₅.nH₂O

Fonte: Produção da autora.

De acordo com os dados da Tabela 5.6, o híbrido 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O exprime uma alta temperatura na curva DTG (373 °C), quando comparado à celulose (346 °C), com uma diferença de 27 °C indicando uma maior interação entre os materiais isolados. Além disso, observa-se uma perda de massa contínua até aproximadamente 750 °C, enquanto que na curva da celulose esta perda de massa ocorre até 600 °C. Com isso, pode-se afirmar que aproximadamente 3 % m/m de Nb₂O₅.nH₂O promovem uma alta estabilidade térmica na fração celulósica, prolongando a degradação do híbrido devido à incorporação do componente inorgânico.

Ottoboni (2011) sintetizou híbridos provenientes da combinação entre a celulose do bagaço de cana de açúcar e Nb₂O₅.nH₂O para a preparação de compósitos com matriz de polietileno de alta densidade (PEAD). Neste trabalho foram sintetizadas as seguintes proporções de celulose/Nb₂O₅.nH₂O: 90/10, 80/20, 70/30 e 60/40. De acordo

com os resultados de termogravimetria em ar sintético para os materiais híbridos, a proporção 90Cel/10Nb₂O₅.nH₂O apresentou a menor temperatura da DTG (333 °C) comparada à celulose do bagaço (350 °C). Ou seja, a maior variação de temperatura com um $\Delta T = 17$ °C, indicando a maior interação entre os componentes. A autora também salienta que o óxido promoveu uma degradação lenta da fração celulósica até aproximadamente 550 °C em todas as proporções, diferentemente da celulose isolada na qual o término do processo de degradação ocorre em 480 °C.

Como descrito no item 5.1.3, a partir da proporção 95/5 observou-se separação de fases, visível macroscopicamente, desqualificando os demais materiais como híbridos. Avaliando-se os dados da Tabela 5.6, nota-se que as temperaturas da curva DTG para as proporções 90/10, 85/15 e 80/20 apresentam-se próximas à temperatura da DTG do Nb₂O₅.nH₂O isolado (356 °C), caracterizando a heterogeneidade do material. Entretanto, observa-se que %RE e %RT exibem uma grande variação, indicando que a quantidade de óxido incorporada à celulose foi menor que a estequiométrica.

b) Híbridos (100-x)Celfb/xAl₂O₃.nH₂O

As curvas TGA para os híbridos de alumínio e materiais de partida encontram-se na Figura 5.23.



Figura 5.23 - Perfis das curvas TGA para os híbridos (100-x)Celfb/xAl₂O₃.nH₂O, em atmosfera de ar sintético, para x = 3, 4, 5, 6, 7, 10, 15 e 20.

Os híbridos (100-x)Celfb/xAl₂O₃.nH₂O exibem três eventos térmicos em suas curvas TGA. O primeiro refere-se as desidratações da celulose e do Al₂O₃.nH₂O, relativo às moléculas de água fracamente ligadas; o segundo refere-se a combustão da hemicelulose, da celulose e a segunda desidratação do óxido, devido à condensação de grupos hidroxila. O terceiro refere-se à degradação da lignina remanescente e a desidratação final do Al₂O₃.nH₂O, devido à formação de estruturas metaestáveis presentes no óxido (BHATTACHARYA et al., 2004). A Tabela 5.7 apresenta os dados adquiridos pela termogravimetria.

	Intervalos	Perda de	Temperatura	Resíduo	Resíduo
MATERIAL	Curva TGA	massa Curva	Curva DTG	Experimental	Teórico
	(°C)	TGA (%)	(°C)	RE (%)	RT (%)
	25-162	4,77	63		
Celfb	162-300	8,13	294	11,26	-
	300-460	67,09	346		
	460-900	8,75	551		
	25-196	10,06	78		
Al ₂ O ₃ .2,7H ₂ O	196-900	22,19	295	67,75	-
	25-173	4,20	69		
97/3	173-413	65,94	360	10,94	14,26
	413-900	18,92	433		
	25-182	3,84	65		
96/4	182-418	68,97	361	9,02	15,26
	418-900	18,17	435		
	25-182	4,10	65		
95/5	182-423	68,48	367	10,66	16,26
	423-900	16,76	561		
	25-200	6,47	69		
94/6	200-414	59,07	350	16,60	17,26
	414-900	17,86	420		
	25-191	6,27	60		
93/7	191-405	62,11	349	10,21	18,26
	405-900	21,41	423		
	25-182	4,18	64		
90/10	182-404	63,14	353	13,02	21,26
	404-900	19,66	425		
	25-182	4,55	64		
85/15	182-409	65,54	360	10,75	26,26
	409-900	19,16	430		
	25-187	6,33	67		
80/20	187-396	47,60	346	24,01	31,26
	396-900	22,06	419		

Tabela 5.7 - Dados das curvas TGA/DTG para os híbridos (100-x)Celfb/xAl₂O₃.nH₂O e

Fonte: Produção da autora.

Analogamente aos híbridos de nióbio e segundo os dados da Tabela 5.7, os híbridos contendo alumínio também mostram uma diferença de temperatura, em relação aos seus precursores, confirmando a síntese de novos materiais devido a incorporação do Al₂O₃.nH₂O à celulose.

De acordo com a Tabela 5.7, o híbrido 95Celfb/5Al₂O₃.nH₂O apresenta a maior diferença de temperatura ($\Delta T = 21$ °C), entretanto sua %RE (10,66 %) está distante da %RT (16,26 %), desqualificando sua escolha. Apesar do híbrido 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O exibir uma mínima alteração na temperatura ($\Delta T = 4$ °C), os valores de resíduo estão muito próximos, %RE (16,60 %) e %RT (17,26 %). Ou seja, praticamente toda a quantidade estequiométrica calculada para o óxido foi incorporada à matriz celulósica, sendo esta selecionada como a melhor proporção. A partir da proporção 93Celfb/7Al₂O₃.nH₂O, observou-se separação de fases entre os precursores, visível macroscopicamente, também justificável pelas grandes diferenças entre as %RE e %RT.

Silva (2013) preparou híbridos a partir da celulose do bagaço de cana de açúcar e óxido de alumínio hidratado, para posterior aplicação em membranas. Para o estudo de proporção foram sintetizadas as seguintes frações mássicas celulose/Al₂O₃.nH₂O: 95/5, 90/10, 85/15 e 80/20. A partir da termogravimetria em ar sintético, os híbridos apresentam comportamento térmico similar, porém com uma variação de temperatura em relação à celulose entre 24 e 29 °C. Devido à similaridade de comportamento, a proporção definida pela autora foi a 95Cel/5Al₂O₃.nH₂O devido à menor quantidade de óxido requerida na síntese. Os resultados descritos corroboram com a literatura.

c) Híbridos (100-x)Celfb/xZnO.nH₂O

A Figura 5.24 apresenta as curvas TGA para os híbridos de zinco e seus materiais de partida.





Fonte: Produção da autora.

De acordo com a Figura 5.24, a curva TGA do híbrido 97Celfb/3ZnO.nH₂O exibe duas etapas de perda de massa: a primeira retrata as desidratações da celulose e do ZnO.nH₂O, relativa a perda de moléculas de H₂O fracamente ligadas; e a segunda retrata a sequência dos eventos de combustão da hemicelulose e celulose, a completa desidratação do óxido, referente às moléculas de H₂O fortemente ligadas, além da degradação da lignina remanescente. As proporções 96/4, 95/5, 94/6, 93/7, 90/10 e 80/20 apresentaram três eventos referentes às mesmas etapas descritas para o 97/3, com o terceiro evento similar ao ocorrido na celulose isolada, referente à degradação da lignina remanescente. Somente a proporção 85Celfb/15ZnO.nH₂O apresenta quatro eventos de perda de massa em sua curva TGA, com um perfil bem similar à celulose isolada. Como a partir desta observou-se separação de fases, acredita-se que este comportamento esteja relacionado à heterogeneidade do material, fato também
observado nos híbridos de Nb. Tal inferência também é justificável pela %RE ser bem menor (20,34 %) que a %RT (26,26 %). A Tabela 5.8 apresenta os dados obtidos pela termogravimetria.

	Intervalos	Perda de	Temperatura	Resíduo	Resíduo
MATERIAL	Curva TGA	massa Curva	Curva DTG	Experimental	Teórico
	(°C)	TGA (%)	(°C)	(RE) (%)	(RT) (%)
	25-162	4,77	63		
Celfb	162-300	8,13	294	11,26	-
	300-460	67,09	346		
	460-900	8,75	551		
	25-144	1,41	90		
ZnO.1,3H ₂ O	144-900	21,27	270	77,32	-
	25-170	3,85	62		
97/3	170-900	82,6	385	13,55	14,26
	25-174	5,79	61		
96/4	174-400	66,75	354	14,11	15,26
	400-900	13,35	465		
	25-174	5,14	68		
95/5	174-409	69,42	354	14,82	16,26
	409-900	10,62	458		
	25-178	4,29	65		
94/6	178-400	68,33	355	13,90	17,26
	400-900	13,48	474		
	25-174	4,59	63		
93/7	174-400	66,91	357	14,45	18,26
	400-900	14,05	450		
	25-165	4,51	67		
90/10	165-426	61,08	350	18,60	21,26
	426-900	15,81	482		
	25-157	4,06	66		
85/15	157-244	1,67	203	20,34	26,26
	244-435	57,48	347		
	435-900	16,45	472		
	25-178	6,08	63		
80/20	178-391	66,70	343	20,67	31,26
	391-900	6,55	475		

Tabela 5.8 - Dados das curvas TGA/DTG para os híbridos (100-x)Celfb/xZnO.nH₂O e

Fonte: Produção da autora.

Segundo os dados apresentados na Tabela 5.8 e, como supramencionado neste trabalho, a interação do óxido de zinco hidratado com a celulose é evidenciada pela diferença das temperaturas do evento de maior perda de massa, entre os materiais isolados e os híbridos. Isto é, quanto maior esta diferença de temperatura, maior é a interação (MASCHIO; PEREIRA; DA SILVA, 2012; PEREIRA et al., 2014).

Dentre as relações mássicas avaliadas, a proporção 97Celfb/3ZnO.nH₂O apresenta a maior interação, com um $\Delta T = 39$ °C. Analisando-se as porcentagens %RE e % RT, observa-se que são próximas, sendo este um indicativo de que quase toda a quantidade estequiométrica calculada para o óxido foi incorporada à matriz celulósica. De acordo com a curva TGA do híbrido 97Celfb/3ZnO.nH₂O (Figura 5.24), nota-se uma perda de massa contínua no terceiro evento até 900 °C. Ou seja, esta curva corrobora com o fato de que aproximadamente 3 % m/m de ZnO.nH₂O promovem uma alta estabilidade térmica na celulose, prolongando sua degradação devido à incorporação do óxido à estrutura celulósica.

Nos demais híbridos, o comportamento térmico foi semelhante entre eles, exceto na proporção 85Cel/15ZnO.nH₂O, como citado. As diferenças de temperatura para estes materiais apresentaram-se muito próximas à celulose isolada, confirmando a baixa interação entre seus componentes. Além disso, as porcentagens %RE e %RT também mostram-se distantes, sendo este um indício de pequenas quantidades de ZnO.nH₂O ligado quimicamente à celulose.

As Figuras 5.25a, 5.25b e 5.25c apresentam os perfis térmicos para as proporções escolhidas 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O, 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O e 97Celfb/3ZnO.nH₂O, respectivamente, evidenciando as diferenças em relação aos precursores.

Figura 5.25 - Comparação entre as curvas TGA das proporções escolhidas e seus precursores para os híbridos: (a) 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O, (b) 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O e (c) 97Celfb/3ZnO.nH₂O.



Fonte: Produção da autora.

As proporções escolhidas, 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O, 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O e 97Celfb/3ZnO.nH₂O, foram caracterizadas por DSC, FTIR, DRX, MEV/EDX e testes de absorção de água para confirmar a obtenção de novos materiais, sem separação de fases, os quais apresentam ligações químicas entre seus precursores. Ressalta-se que para a preparação dos compósitos foram utilizadas somente as proporções escolhidas (97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O, 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O e 97Celfb/3ZnO.nH₂O) como aditivos híbridos.

5.3. HÍBRIDOS: PROPORÇÕES ESCOLHIDAS

Com o propósito de complementar o estudo térmico e verificar as entalpias envolvidas nos processos de transformação de fase, celulose e híbridos escolhidos foram caracterizados por DSC. As Figuras 5.26a, 5.26b, 5.26c e 5.26d apresentam as curvas calorimétricas para celulose, 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O, 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O e 97Celfb/3ZnO.nH₂O, respectivamente.

Figura 5.26 - Perfis das curvas DSC para: (a) celulose, (b) 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O, (c) 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O e (d) 97Celfb/3ZnO.nH₂O em atmosfera de nitrogênio.



Fonte: Produção da autora.

A curva DSC para a celulose (Figura 5.26a) apresenta três picos endotérmicos e um exotérmico. O primeiro, em 81 °C e $\Delta H_{des.} = 20 \text{ J.g}^{-1}$, denota a desidratação da celulose, referente à volatilização dos grupos hidroxila, devido à acetilação parcial. O segundo, em 149 °C com $\Delta H_{dec.} = 10 \text{ J.g}^{-1}$, denota a decomposição da hemicelulose; o terceiro em 187 °C com $\Delta H_{dec.} = 57 \text{ J.g}^{-1}$ refere-se à decomposição da celulose. O

último pico em 323 °C, denota a despolimerização com a formação de resíduos sólidos, com $\Delta H_{despol.} = -44 \text{ J.g}^{-1}$.

Segundo Kabir et al. (2013), celulose, hemicelulose e lignina exibem eventos distintos, através de uma sequência de picos endotérmicos e exotérmicos, mediante as transformações de fase, em temperaturas definidas. Nestas transformações, a volatilização de gases é responsável pelos eventos endotérmicos, enquanto a formação de resíduos sólidos pelos eventos exotérmicos (YANG et al., 2007). Os resultados apresentados neste trabalho corroboram com os dados discutidos no item 5.2.1. Comportamento similar também foi relatado em outros trabalhos (SUN et al., 2004; DEEPA et al., 2011; OLIVEIRA et al., 2012; KABIR et al., 2013).

A curva de DSC para o híbrido 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O (Figura 5.26b) exibe três picos endotérmicos: o primeiro ocorrido em 83 °C e $\Delta H_{des.} = 24 \text{ J.g}^{-1}$, refere-se à desidratação da celulose; o segundo, em 156 °C com $\Delta H_{dec.} = 101 \text{ J.g}^{-1}$, denota as decomposições da hemicelulose e da celulose e a desidratação do Nb₂O₅.nH₂O. Neste segundo evento, observa-se um alargamento do pico, o qual está relacionado à sobreposição das transformações ocorridas simultaneamente. E o terceiro pico, em 342 °C com $\Delta H_{despol.} = 102 \text{ J.g}^{-1}$, refere-se à despolimerização da celulose, com formação de resíduos sólidos e a quebra das ligações relativas ao Nb₂O₅.nH₂O presente na estrutura da celulose. Esta transformação é decorrente da presença do óxido, resultando em um efeito endotérmico, com supressão de calor.

O híbrido 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O apresenta quatro picos endotérmicos na curva de DSC (Figura 5.26c): o primeiro em 86 °C e $\Delta H_{des.} = 17 \text{ J.g}^{-1}$ corresponde à desidratação da celulose; o segundo em 149 °C com $\Delta H_{dec.} = 7 \text{ J.g}^{-1}$, devido a decomposição da hemicelulose e a primeira desidratação do óxido, relativa às moléculas de água fracamente ligadas. O terceiro ocorrido em 189 °C com $\Delta H_{dec.} = 68 \text{ J.g}^{-1}$ representa a decomposição da celulose e segunda desidratação do óxido, referente às moléculas de água fortemente ligadas; e o quarto, em 337 °C com $\Delta H_{despol.} = 120 \text{ J.g}^{-1}$, refere-se à despolimerização da celulose, com formação de resíduos sólidos e quebra da ligação entre a estrutura celulósica e o Al₂O₃.nH₂O, com supressão de calor.

A curva DSC para o híbrido 97Celfb/3ZnO.nH₂O (Figura 5.26d) exibe três picos endotérmicos e um exotérmico. Os picos endotérmicos denotam os mesmos eventos

mencionados para o híbrido 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O, porém nas seguintes temperaturas e entalpias: 82 °C e $\Delta H_{des.} = 16 \text{ J.g}^{-1}$ (1° pico), 146 °C com $\Delta H_{dec.} = 11 \text{ J.g}^{-1}$ (2° pico) e 187 °C com $\Delta H_{dec.} = 67 \text{ J.g}^{-1}$ (3° pico). O último pico invertido (exotérmico), em 351 °C com $\Delta H_{despol.} = -28 \text{ J.g}^{-1}$, corresponde à despolimerização da celulose, com formação de resíduos sólidos e a quebra das ligações relativas ao óxido de zinco hidratado. Nota-se que a entalpia referente ao último evento para o 97Celfb/3ZnO.nH₂O apresenta-se menor, quando comparada aos híbridos de nióbio e de alumínio, devido à menor energia necessária para a quebra destas ligações entre os metais e a estrutura orgânica. Vale salientar que as diferenças observadas entre as temperaturas das curvas TGA/DTG em comparação às curvas DSC são decorrentes da atmosfera envolvida em cada análise. A Tabela 5.9 apresenta os dados obtidos pelas análises de DSC.

	Intervalos	Entalpia	Temperatura
MATERIAL	Curva DSC	de reação	de início do evento
	(°C)	$\Delta H (J.g^{-1})$	T _{inicial} (°C)
	52-93	20	73
Celfb	140-160	10	148
	181-205	57	186
	300-355	-44	309
	54-96	24	73
97Celfb/3Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	135-219	101	149
	269-363	102	307
	69-98	17	75
94Celfb/6Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	142-160	7	147
	185-213	68	186
	275-363	120	310
	71-93	16	75
97Celfb/3ZnO.nH ₂ O	133-160	11	145
	181-205	67	186
	333-375	-28	340

Tabela 5.9 – Dados das curvas DSC para a celulose e híbridos escolhidos em atmosfera

Fonte: Produção da autora.

Analisando-se os dados da Tabela 5.9, observa-se que somente os híbridos 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O e 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O exibiram picos endotérmicos na região

de despolimerização da celulose, com valores das entalpias de $\Delta H_{despol.} = 102 \text{ J.g}^{-1} \text{ e}$ $\Delta H_{despol.} = 120 \text{ J.g}^{-1}$, respectivamente. Esta inversão de pico, isto é, a mudança na entalpia de despolimerização da celulose observada nestes híbridos é um indicativo do efeito dos óxidos de Nb₂O₅.nH₂O e Al₂O₃.nH₂O como agentes retardantes de chamas.

Outro ponto importante é a diferença entre as entalpias de despolimerização da celulose e do híbrido, ou seja, a quantidade de calor trocada neste processo devido ao efeito de cada óxido metálico hidratado incorporado à fração orgânica. Matematicamente, o calor envolvido neste processo pode ser expresso na Equação 5.6:

$$\Delta H_{resultante} = \left(\Delta H_{despol.}\right)_{hibrido} - \left(\Delta H_{despol.}\right)_{celulose}$$
(5.6)

Sendo:

 $\Delta H_{resultante}$ = a entalpia referente ao efeito da presença do óxido.

Logo, para os híbridos 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O e 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O a quantidade de calor trocada foi de $\Delta H_{resultante} = 146 \text{ J.g}^{-1}$ e de $\Delta H_{resultante} = 164 \text{ J.g}^{-1}$, respectivamente. Nota-se que a maior quantidade de calor trocada encontra-se para o híbrido 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O, confirmando a eficiência do Al₂O₃.nH₂O como retardante de chama. De acordo com Hull; Witkowski; Hollingbery (2011), este óxido hidratado decompõe-se endotermicamente com a liberação de vapores de água, os quais diluem os gases combustíveis, seguida pela formação de Al₂O₃ como camada protetora na superfície do produto, minimizando a difusão de oxigênio para o meio reativo, a qual impede a troca de calor.

Comparando-se a fração dos óxidos incorporados à celulose e a quantidade de calor trocada, observa-se que aproximadamente 3 % m/m de Nb₂O₅.nH₂O proporcionou um efeito similar de retardância à celulose, com uma entalpia total bem próxima ao híbrido de alumínio com aproximadamente 6 % m/m.

Apesar do híbrido 97Celfb/3ZnO.nH₂O ser o mais estável termicamente, dentre as proporções definidas, por apresentar a maior diferença na temperatura da DTG ($\Delta T =$ 39 °C), como discutido em termogravimetria (item 5.2.3), este não apresenta característica de retardância à chamas. Tal evidência pode ser confirmada pela presença

do pico exotérmico, na região de despolimerização da celulose, com uma entalpia de $\Delta H_{despol.} = -28 \text{ J.g}^{-1}$ e pela ínfima quantidade de calor trocada ($\Delta H_{resultante} = 16 \text{ J.g}^{-1}$). Todos estes resultados apresentam-se concordantes com trabalhos reportados pelo grupo (OTTOBONI, 2011; MASCHIO; PEREIRA; DA SILVA, 2012; SILVA, 2013).

As Figuras 5.27a, 5.27b e 5.27c apresentam os difratogramas para os híbridos 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O, 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O e 97Celfb/3ZnO.nH₂O, respectivamente, comparados à suas frações individuais correspondentes.





Fonte: Produção da autora.

Os difratogramas dos híbridos não exibem picos característicos de seus respectivos óxidos metálicos hidratados, somente os picos referentes à celulose, porém em diferentes intensidades. A ausência dos picos característicos dos M_yO_z.nH₂O sugere que não há depósito da fração inorgânica na superfície da celulose. Os difratogramas

também confirmam a formação de novos materiais, pois cada híbrido exibe um perfil de difração diferente de suas frações de partida, corroborando com a termogravimetria.

Analogamente à celulose, estimou-se o índice de cristalinidade (I_c) de cada híbrido, segundo a Equação 4.1. A Tabela 5.10 apresenta os valores dos I_c para as três proporções definidas, comparadas à celulose isolada.

Material	I ₁ (u.a.)	I_2 (u.a.)	$\overline{\mathbf{I}_{c}}(\boldsymbol{\%})$
Celulose	570	3272	82,6
97Celfb/3Nb2O5.nH2O	904	4460	79,7
94Celfb/6Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	1329	5907	77,5
97Celfb/3ZnO.nH ₂ O	963	4432	78,3

Tabela 5.10 – Valores dos índices de cristalinidade (I_c) para a celulose e híbridos 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O, 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O e 97Celfb/3ZnO.nH₂O.

Fonte: Produção da autora.

De acordo com a Tabela 5.10, os índices de cristalinidade (I_c) dos híbridos apresentam-se menores, quando comparados à celulose, indicando que tal decréscimo na cristalinidade é devido à incorporação dos óxidos metálicos hidratados à matriz celulósica. Os resultados obtidos mostram-se concordantes com trabalhos do grupo do Laboratório de Novos Materiais (OTTOBONI, 2011; MASCHIO; PEREIRA; DA SILVA, 2012; SILVA, 2013). Segundo Cunha et al. (2010), a permanência do padrão de difração da celulose sugere que a modificação com os óxidos pouco afetou suas regiões cristalinas.

Os híbridos escolhidos também foram submetidos à análises de FTIR, a fim de verificar a presença de grupos funcionais devido às modificações químicas efetuadas. As Figuras 5.28a, 5.28b e 5.28c apresentam os espectros para os híbridos 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O, 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O e 97Celfb/3ZnO.nH₂O, respectivamente.



Figura 5.28 - Espectros na região do infravermelho para (a) 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O, (b) 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O e (c) 97Celfb/3ZnO.nH₂O.

Fonte: Produção da autora.

Nos espectros dos híbridos é possível identificar a presença da carbonila de éster, referente ao grupo acetila, devido à acetilação parcial da celulose, e grupos hidroxila. Em todos os materiais há um deslocamento da carbonila de 1740 cm⁻¹ (celulose) para 1744 cm⁻¹ (97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O), 1757 cm⁻¹ (94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O) e 1763 cm⁻¹ (97Celfb/3ZnO.nH₂O), confirmando a permanência deste grupo após a modificação química com os óxidos metálicos hidratados. Isto é, de acordo com os espectros a incorporação dos óxidos à celulose ocorreu nas hidroxilas disponíveis, uma vez que esta foi acetilada parcialmente, como discutido no item 5.2.1. A permanência do grupo acetila nos híbridos pode favorecer a compatibilidade com a matriz polimérica na produção dos compósitos.

As Figuras 5.29a, 5.29b, 5.29c e 5.29d exibem as micrografias da celulose, dos híbridos 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O, 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O e 97Celfb/3ZnO.nH₂O, respectivamente, para a avaliação superficial.

Figura 5.29 - Micrografias para (a) celulose, (b) 97Celfb/ $3Nb_2O_5.nH_2O$, (c) 94Celfb/ $6Al_2O_3.nH_2O$ e (d) 97Celfb/ $3ZnO.nH_2O$, com ampliação de 100x.



Fonte: Produção da autora.

De acordo com as micrografias, em todos materiais é evidente a ausência de depósito dos óxidos na superfície da celulose, corroborando com os resultados apresentados por DRX. As análises de EDX identificaram a presença dos metais Nb, Al e Zn nos híbridos, confirmando a incorporação dos óxidos metálicos hidratados à estrutura da celulose.

Para o híbrido 97Celfb/3ZnO.nH₂O, a análise de EDX também identificou uma pequena quantidade de sódio devido ao agente precipitante, corroborando com o resultado exibido na curva DSC para o ZnO.nH₂O, discutido no item 5.2.2. Na síntese do híbrido 97Celfb/3ZnO.nH₂O, como o pH do meio reacional é básico, os grupos hidroxila disponíveis na celulose serão atacados, fornecendo sítios ativos para a entrada do ZnO.nH₂O. Neste caso, há uma competição entre os metais zinco e sódio devido ao excesso de agente precipitante (NaOH) para atingir o pH = 10. Entretanto, como a reatividade do zinco é maior que a do sódio, consequentemente, o zinco ocupará mais sítios em relação ao sódio e este último permanecerá na estrutura da celulose; assim

como discutido no ataque básico da celulose (item 5.2.1). Além disso, o raio iônico do zinco é muito menor (0,074 nm) comparado ao sódio (0,102 nm), favorecendo sua entrada em um número maior de sítios ativos.

5.4. ABSORÇÃO DE ÁGUA

Como mencionado, a absorção de umidade caracteriza-se como uma das principais desvantagens das fibras lignocelulósicas, devido aos grupamentos hidrofílicos presentes em sua estrutura química (SPINACÉ et al., 2009; ALBINANTE; PACHECO; VISCONTE, 2013; KABIR et al., 2013). Tal desvantagem enfraquece a adesão interfacial, afeta a estabilidade dimensional e contribui para o processo de degradação destas fibras, impedindo sua aplicação como reforço em compósitos poliméricos. A baixa resistência à absorção de umidade, não só reduz o desempenho mecânico como também prejudica as propriedades a longo prazo (KABIR et al., 2012b; PEREIRA et al., 2015; PICKERING; ARUAN EFENDY; LE, 2016).

Neste contexto, as modificações químicas apresentadas neste trabalho tiveram por objetivo verificar seus efeitos na absorção de H₂O, reduzindo a hidrofilicidade dos materiais celulósicos, com o propósito de favorecer a compatibilidade com a matriz de PU com caráter hidrofóbico para a produção dos compósitos. Foram realizados testes de absorção de água em iguais condições para folha bruta, celulose e híbridos 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O, 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O e 97Celfb/3ZnO.nH₂O, a fim de avaliar os efeitos da modificação superficial na fonte vegetal e da incorporação dos componentes inorgânicos na fração celulósica. Ou seja, o quanto tais modificações influenciaram na capacidade de absorção de água. A Figura 5.30 apresenta as curvas de absorção de água e a Tabela 5.11 exibe os dados obtidos para a folha bruta, a celulose e os aditivos híbridos.

Figura 5.30 - Efeito da modificação química na capacidade de absorção de água em função do tempo para a folha bruta, celulose e os aditivos híbridos.



Fonte: Produção da autora.

Tempo	Massa _{H2} 0	Massa _{H20}	Massa _{H20}	Massa _{H2} 0	Massa _{H2} 0
(h)	Massa _{folha bruta} (g/g)	Massa _{celulose} (g/g)	Massa _{Híbrido Nb} (g/g)	Massa _{Híbrido} Al (g/g)	Massa _{Híbrido Zn} (g/g)
1	4,64	4,25	2,75	2,39	2,36
2	5,56	4,49	3,15	2,33	2,59
3	5,60	4,45	3,08	2,12	2,86
4	5,87	4,54	3,03	1,85	2,84
6	5,59	5,03	3,23	2,38	2,84
12	6,33	4,01	2,76	2,11	2,26
24	6,99	4,45	3,30	2,29	2,95
48	6,96	4,62	3,11	2,34	2,65

Tabela 5.11 – Valores obtidos nos testes de absorção de água para a folha bruta (Fb), celulose (Celfb) e híbridos 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O, 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O e

Fonte: Produção da autora.

Segundo Albinante; Pacheco; Visconte (2013), a acetilação é um tratamento químico que modifica a superfície das fibras, tornando-as mais hidrofóbicas devido à substituição parcial dos grupos hidroxila, presentes nas fibra lignocelulósicas, por grupos acetila, como discutido no item 5.2.1. Para a folha bruta observa-se um aumento na absorção de água até o tempo de 24 h, com saturação após 48 h de imersão. De

acordo com Spinacé et al. (2009), a umidade pode causar o inchamento na parede celular da fibra até que a mesma esteja saturada com água e, acima disto, a umidade apresenta-se como água livre nas lacunas da fibra, não ocasionando o seu inchamento.

Os dados da Tabela 5.11 indicam que o ataque ácido atuou como redutor na hidrofilicidade da celulose em todos os testes avaliados, com absorção de água praticamente constante ao longo do tempo, devido à modificação parcial na superfície. Os resultados corroboram com os apresentados por FTIR, TGA/DTG e trabalhos anteriores (D'ALMEIDA et al., 2005; LOPES et al., 2011; MBOUGUENG et al., 2012; CAI et al., 2013). Avaliando-se os valores, após 24 h de imersão, houve uma redução de 36 % na capacidade de absorção de água da celulose. Comparando-se os resultados obtidos para a celulose com os híbridos, observa-se uma redução no caráter hidrofílico devido à presença dos componentes inorgânicos, nos seguintes valores: 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O = 26 %, 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O = 49 % e 97Celfb/3ZnO.nH₂O = 34 %. A partir dos testes de absorção de água, destaca-se o híbrido 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O, pois exibiu a maior redução no caráter hidrofílico comparado aos demais.

Baseado nos resultados abordados, o ataque com a mistura ácida CH₃COOH/HNO₃ e a incorporação dos óxidos metálicos hidratados apresentaram-se como eficientes modificações químicas na redução do caráter hidrofílico destes materiais de base celulósica para aplicação como aditivo na matriz hidrofóbica de PU.

5.5. COMPÓSITOS DE PU: ESTRUTURA CELULAR E MORFOLOGIA

A Figura 5.31 exibe as micrografias da matriz de PU e dos compósitos PU + Celfb.

Figura 5.31 - Micrografias para (a) PU puro; (b) PU + 1% m/m Celfb; (c) PU + 2% m/m Celfb; (d) PU + 3% m/m Celfb; (e) PU + 4% m/m Celfb e (f) PU + 5% m/m Celfb, com ampliação de 23 e 24x.



Fonte: Produção da autora.

A partir da micrografia do PU rígido (Figura 5.31a), observam-se células de formato poliédrico, predominantemente fechadas, com uma distribuição relativamente uniforme e pequenas regiões com células colapsadas. As micrografias dos compósitos PU/celulose (Figuras 5.31b-f), por sua vez, indicam alterações na estrutura das células, tais como, no formato (de poliédrico para esférico), aumento no tamanho médio e maior número de regiões colapsadas, à medida em que aumenta-se a quantidade de celulose incorporada à matriz.

A formação das espumas rígidas de PU envolve diferentes reações químicas, as quais ocorrem desde as etapas de nucleação até o crescimento final, originando espumas reticuladas com estruturas celulares (VILAR, 2005). Nas espumas, o termo célula é designado para representar a menor unidade estrutural, a qual está relacionada ao conteúdo vazio presente em sua estrutura (RIBEIRO DA SILVA et al., 2013b; CORDERO et al., 2015). Com um formato tipicamente poliédrico, estas células são obtidas quando as bolhas em crescimento se tocam, devido à geração *in situ* do agente de expansão (CO₂) (VILAR, 2005; ANTUNES et al., 2011). Diferentes aspectos morfológicos, tais como geometria, concentração volumétrica, tipo (célula fechada ou aberta) e teor de gás inerte podem influenciar em propriedades mecânicas, térmicas e de isolamento da espuma final (CORDERO et al., 2015).

De acordo com Zieleniewska et al. (2016), a adição de partículas sólidas na fase poliol pode alterar significativamente o processo de crescimento da espuma, influenciando a fase de nucleação. Parâmetros como o número e a homogeneidade das microbolhas de gás formadas durante a agitação mecânica desta pré-mistura determinam a nucleação das espumas. Consequentemente, a incorporação de aditivos pode intervir no processo de nucleação, afetando o número de células e a espessura da parede celular.

Comparando-se os compósitos PU + 1% m/m Celfb (Figura 5.31b) e PU + 5% m/m Celfb (Figura 5.31f), por exemplo, evidencia-se que o aumento de celulose proporcionou uma maior quantidade de furos com células altamente distorcidas na estrutura destes compósitos. Segundo Ribeiro da Silva et al. (2013a) o aumento da viscosidade na pré-mistura, devido à incorporação de aditivos, pode afetar a expansão

do PU, ocasionando a formação de células desestruturadas e distribuição de tamanhos menos uniforme, comparada ao PU puro.

Resultados similares foram observados por Yang et al. (2015), nos quais a incorporação de quantidades maiores de retardante de chamas ao PU rígido provocou colapso celular e ruptura das paredes celulares, originando furos na estrutura formada. Os autores atribuem estes efeitos às tensões internas ou ao crescimento desequilibrado da espuma induzido pela alta viscosidade, resultante dos altos teores de retardante adicionado à fase poliol.

A incorporação dos demais aditivos, óxidos metálicos hidratados e híbridos (Apêndice B), também proporcionou os mesmos efeitos observados nos compósitos contendo celulose.

5.6. COMPÓSITOS DE PU: COMPORTAMENTO TÉRMICO E PROPRIEDADES MECÂNICAS

A síntese do PU baseia-se na reação entre o isocianato e compostos contendo grupos hidroxila ativos, tais como os polióis, além da adição de catalisadores, extensores de cadeia, tensoativos etc (KONG; NARINE, 2007). Esta reação promove a formação de uma estrutura complexa, composta por moléculas interpenetradas de diferentes massas moleculares, funcionalidades e cristalinidade. O resultado é uma estrutura formada por segmentos rígidos e flexíveis, provenientes de seus precursores isocianato e poliol, respectivamente. Consequentemente, a distribuição destes segmentos ao longo da cadeia do PU determinará as propriedades finais do polímero (CORDERO et al., 2015).

Segundo Kong; Narine (2007), além da distribuição entre os segmentos rígidos e flexíveis, fatores como a composição química e a fração destes segmentos e o grau de ligações cruzadas também podem influenciar nas propriedades finais dos PU's. Tais fatores podem ser manipulados mediante a variação na razão estequiométrica de poliol/isocianato ou na taxa entre grupos hidroxila (OH) e grupos isocianato (NCO).

Como a formulação trata-se de um sistema fechado, isto é, sem a especificação de sua composição química este trabalho visa investigar o efeito dos aditivos inseridos

nesta formulação e sua influência nas propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos, com o intuito de direcionar um campo de aplicação.

5.6.1. <u>Termogravimetria</u>

A degradação térmica dos PU's é um processo muito complexo devido à ocorrência de vários fenômenos físico-químicos. Diversos fatores podem influenciar no perfil térmico destes polímeros, tais como o número de grupos uretano, tipo e funcionalidade do poliol, ramificações, isocianato não reagido etc (JAVNI et al., 2000; NARINE et al., 2007). Além disso, a estabilidade térmica destes polímeros correlaciona-se com os tipos de segmentos e sua distribuição ao longo da cadeia (CORCUERA et al., 2010).

Nesta seção, a termogravimetria foi utilizada para investigar o perfil térmico dos compósitos e avaliar o efeito na estabilidade destes, mediante a inserção dos diferentes aditivos à matriz de PU. A seguir são apresentados todos os resultados dos referidos compósitos, em comparação com a matriz polimérica e os respectivos aditivos. As curvas TGA/DTG da matriz PU e dos compósitos PU + Celfb, PU + Nb₂O₅.nH₂O, PU + Al₂O₃.nH₂O, PU + ZnO.nH₂O, PU + 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O, PU + 94Celfb/6 Al₂O₃.nH₂O e 97Celfb/3ZnO.nH₂O encontram-se no Apêndice C.

a) Compósitos PU + celulose, PU + Celfb

De uma maneira geral, o processo de degradação térmica das espumas rígidas de PU ocorre em duas e três etapas, sob atmosfera de nitrogênio e ar sintético, respectivamente. Em ambas as atmosferas, a primeira etapa denota a volatilização de pequenas moléculas, com uma perda de massa de ~ 3 %, em temperaturas próximas à 190 °C (JIAO et al., 2013). A segunda etapa pode ser descrita como a decomposição das ligações do grupo uretano, referente aos segmentos rígidos, com conversão a isocianato e álcool, seguida pela formação de aminas, pequenos componentes de transição e dióxido de carbono (CO₂). E a terceira etapa, efetuada em altas temperaturas, refere-se às decomposições dos segmentos flexíveis, ureia substituída, isocianurato e outros compostos estáveis termicamente; ou ainda, a quebra da ligação C-C (JAVNI et al., 2000; CHATTOPADHYAY; WEBSTER, 2009; CORCUERA et al., 2010;

MEYABADI et al., 2013; RIBEIRO DA SILVA et al., 2013a). A Figura 5.32 apresenta as curvas TGA.



Figura 5.32 - Perfis das curvas TGA para os precursores PU e Celfb e compósitos PU + Celfb, em atmosfera de ar sintético, com adição de 1 a 5 % m/m de Celfb.

Fonte: Produção da autora.

A curva TGA para o PU puro apresenta quatro eventos de perda de massa: o primeiro e segundo eventos, relatam a volatilização de pequenas moléculas; o terceiro denota a decomposição das ligações uretânicas e o quarto evento refere-se às decomposições dos segmentos flexíveis e demais componentes estáveis termicamente e quebra da ligação C-C, com completa decomposição em 750 °C. Exceto o compósito PU + 1% m/m Celfb que exibe três eventos térmicos, os demais apresentam quatro eventos de perda de massa, os quais correspondem aos mesmos eventos mencionados para o PU puro.

Comparando-se as curvas dos compósitos com o PU puro, observa-se que com o aumento do ativo Celfb no meio reacional, há uma mudança significativa no perfil térmico, a qual pode estar relacionada à maior interação matriz/celulose. Ou seja, além da reação com os grupos OH presentes no poliol, é possível que os grupos isocianato tenham reagido com os grupos hidroxila disponíveis na estrutura da celulose, uma vez que esta apresenta-se parcialmente acetilada, como discutido no item 5.2.1. A Tabela 5.12 exibe os dados obtidos para os compósitos de PU + Celfb.

precursores.				
	Intervalos	Perda de massa	Temperatura	
MATERIAL	Curva TGA	Curva TGA	Curva DTG	
	(°C)	(%)	(°C)	
	25-162	4,77	63	
Celfb	162-300	8,13	294	
	300-460	67,09	346	
	460-900	8,75	551	
	25-136	0,03	60	
PU	136-243	3,92	195	
	243-485	49,67	340	
	485-900	35,34	635	
	25-268	0,66	53	
PU + 1%m/m Cefb	268-511	53,00	339	
	511-900	29,10	682	
	25-166	0,05	61	
PU + 2%m/m Cefb	166-264	0,77	206	
	264-506	54,17	344	
	506-900	33,02	661	
	25-123	0,71	60	
PU + 3%m/m Cefb	123-238	1,00	173	
	238-500	55,10	344	
	500-900	36,09	684	
	25-123	0,59	61	
PU + 4%m/m Cefb	123-226	0,66	197	
	226-500	55,52	336	
	500-900	35,10	850	
	25-136	0,81	63	
PU + 5%m/m Cefb	136-230	1,08	161	
	230-511	57,82	344	
	511-900	23,77	710	

Tabela 5.12 - Dados das curvas TGA/DTG para os compósitos PU + Celfb e

Fonte: Produção da autora.

A estabilidade térmica dos PU's, assim como de seus compósitos, é uma propriedade importante, devido à liberação de voláteis nocivos à saúde humana. Após a

ignição, estes polímeros produzem uma grande quantidade de calor num curto período de tempo, com a liberação de gases tóxicos, tais como CO, CO₂, HCN, metanol, piridina, acetonitrila, acrilonitrila e dentre outros (XI et al., 2015; YANG et al., 2015).

De acordo com Yang et al. (2015), a estabilidade térmica dos PU's está relacionada ao grau de reticulação ao invés do seu peso molecular. O alto grau de reticulação é função do número de ligações cruzadas existentes na estrutura, as quais interferem na estabilidade da rede. Logo, quanto mais reticulado o PU, maior sua estabilidade, tanto em ambientes inertes quanto oxidativos, e maior a energia térmica necessária para que ocorra o rompimento destas ligações adicionais.

Considerando-se a liberação de voláteis do PU e o objetivo geral do trabalho em verificar a atuação dos aditivos (celulose, óxidos metálicos hidratados e híbridos) como inibidores no processo de decomposição da matriz polimérica, alguns critérios foram avaliados mediante o perfil térmico dos materiais. Nas curvas TGA observa-se a temperatura de DTG e a evolução de massa na etapa de decomposição do PU, os quais podem influenciar diretamente na estabilidade térmica dos compósitos.

De acordo com os critérios citados, os compósitos com 2, 3 e 5 % m/m de celulose apresentaram as maiores temperaturas (344 °C). Porém o compósito contendo 2 % m/m de celulose foi escolhido como a melhor proporção pois, além da temperatura, exibiu a menor perda de massa (54,17 %), em relação às demais proporções citadas. Ou seja, esta quantidade foi suficiente para reduzir a inibição de voláteis do PU e proporcionar a maior estabilidade térmica à matriz. Segundo Mosiewicki et al. (2009), a reação adicional entre o isocianato e os grupos hidroxila presentes na celulose origina novas ligações, as quais fornecem uma alta estabilidade térmica aos compósitos.

Park; Oh; Kim (2013) preparam biocompósitos de PU elastomérico, a partir do óleo de mamona, reforçados com nanowhiskers de celulose. Inicialmente, os autores modificaram quimicamente a celulose, a fim de favorecer uma melhor dispersão e incorporação na matriz de PU. Os resultados obtidos por TGA mostraram que, para as quantidades de 0; 0,5; 1,0 e 5,0 % m/m de celulose modificada, as temperaturas de DTG foram 392, 407, 410 e 412 °C, respectivamente. Segundo os autores, o aumento do conteúdo de nanowhiskers dificulta o processo de decomposição dos compósitos, promove a ligação entre a fração celulósica e o isocianato, melhorando a estabilidade

térmica, evidenciada pelo aumento da temperatura da DTG. Os resultados exibidos para os compósitos PU + Celfb apresentam-se concordantes com a literatura.

Os critérios mencionados foram adotados na avaliação de todos os compósitos, a fim de definir o material com a maior estabilidade térmica.

b) Compósitos $PU + Nb_2O_5.nH_2O$

A Figura 5.33 apresenta as curvas TGA para os compósitos contendo Nb₂O₅.nH₂O e a Tabela 5.13 os dados obtidos via termogravimetria.

Figura 5.33 - Perfis das curvas TGA para os precursores PU e Nb₂O₅.nH₂O e compósitos PU + Nb₂O₅.nH₂O, em atmosfera de ar sintético, com adição de 1 a 5 % m/m de Nb₂O₅.nH₂O.



Fonte: Produção da autora.

	Intervalos	Perda de massa	Temperatura
MATERIAL	Curva TGA	Curva TGA	Curva DTG
	(°C)	(%)	(°C)
	25-136	0,03	60
	136-243	3,92	195
PU	243-485	49,67	340
	485-900	35,34	635
Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	25-200	7,37	88
	200-900	12,87	356
	25-119	1,22	57
PU + 1%m/m	119-221	1,12	157
Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	221-489	54,17	337
	489-900	35,71	679
	25-100	0,32	63
PU + 2%m/m	100-226	1,83	152
Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	226-528	56,40	347
	528-900	31,48	725
	25-100	0,63	63
PU + 3%m/m	100-221	1,79	142
Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	221-523	54,70	353
	523-900	35,24	714
	25-100	0,71	64
PU + 4%m/m	100-213	1,86	149
Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	213-523	55,69	351
	523-900	32,79	716
	25-100	0,53	63
PU + 5%m/m	100-226	2,42	148
Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	226-511	54,50	351
	511-900	35,56	691

Tabela 5.13 - Dados das curvas TGA/DTG para os compósitos PU/Nb₂O₅.nH₂O e

Fonte: Produção da autora.

Segundo a Figura 5.33 e os dados da Tabela 5.13, todas as curvas TGA dos compósitos PU + Nb₂O₅.nH₂O apresentam quatro eventos térmicos, os quais denotam as mesmas etapas descritas para o PU puro (item a). Avaliando-se o perfil térmico dos compósitos, em todas as proporções observa-se o deslocamento dos terceiro e quarto eventos, com variações de suas temperaturas máximas de decomposição, em relação à matriz pura.

Avaliando-se os dados da Tabela 5.13, a proporção contendo 3 % m/m de Nb₂O₅.nH₂O apresentou a maior temperatura da DTG na etapa de decomposição dos grupos uretânicos (353 °C), comparada ao PU puro (340 °C), e uma perda de massa de 54,70 %, evidenciando o compósito PU + 3% m/m Nb₂O₅.nH₂O como o material de maior estabilidade térmica dentre as proporções avaliadas para este aditivo inorgânico.

c) Compósitos $PU + Al_2O_3.nH_2O$

A Figura 5.34 representa as curvas TGA para os compósitos de PU + Al₂O₃.nH₂O, enquanto a Tabela 5.14 exibe os dados obtidos na termogravimetria.

Figura 5.34 - Perfis das curvas TGA para os precursores PU e $Al_2O_3.nH_2O$ e compósitos $PU + Al_2O_3.nH_2O$, em atmosfera de ar sintético, com adição de 1 a 5 % m/m de $Al_2O_3.nH_2O$.



Fonte: Produção da autora.

	Intervalos	Perda de massa	Temperatura
MATERIAL	Curva TGA	Curva TGA	Curva DTG
	(°C)	(%)	(°C)
	25-136	0,03	60
	136-243	3,92	195
PU	243-485	49,67	340
	485-900	35,34	635
	25-196	10,06	78
Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	196-900	22,19	295
	25-85	0,30	63
PU + 1%m/m	85-213	1,34	151
Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	213-500	59,27	346
	500-900	20,48	nd
	25-100	0,26	63
PU + 2%m/m	100-221	1,59	146
Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	221-500	58,05	349
	500-900	20,77	n.d.
	25-94	1,04	58
PU + 3%m/m	94-213	1,55	142
Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	213-494	53,59	342
	494-900	34,20	678
	25-94	0,80	61
PU + 4%m/m	94-217	2,26	134
Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	217-506	57,85	356
	506-900	14,98	n.d.
	25-100	0,69	62
PU + 5%m/m	100-213	1,53	144
Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	213-496	59,86	354
	496-900	14,09	n.d.

Tabela 5.14 - Dados das curvas TGA/DTG para os compósitos $PU + Al_2O_3.nH_2O$ e precursores sendo n d = não detectado

Fonte: Produção da autora.

De acordo com a Figura 5.34, todos os compósitos contendo $Al_2O_3.nH_2O$ exibem os mesmos eventos térmicos descritos para o PU puro. Comparando-se as curvas, exceto pela proporção de 3 % m/m, podem ser observados perfis similares entre os demais compósitos, com variações nos valores de perdas de massa e nas temperaturas da DTG nos terceiro e quarto eventos. Além disso, todos compósitos apresentam o prolongamento do último evento de decomposição até 900 °C, diferentemente dos compósitos de PU + Nb₂O₅.nH₂O (Figura 5.33), dos quais somente o material com 1 % m/m do referido óxido exibiu este comportamento. Tal característica evidencia a atuação do Al₂O₃.nH₂O como um eficiente aditivo, retardando a decomposição final da matriz.

Considerando-se os critérios adotados para a escolha do material de maior estabilidade térmica e, de acordo com os dados da Tabela 5.14, o compósito com 4 % m/m de Al₂O₃.nH₂O exprime um aumento de 16 °C na temperatura da DTG do evento de decomposição das ligações uretânicas, em relação ao PU puro (340 °C), sendo este o compósito escolhido para o aditivo Al₂O₃.nH₂O.

d) Compósitos $PU + ZnO.nH_2O$

As curvas TGA e os dados referentes aos compósitos $PU + ZnO.nH_2O$ encontramse na Figura 5.35 e na Tabela 5.15, respectivamente.





Fonte: Produção da autora.

	Intervalos	Perda de massa	Temperatura
MATERIAL	Curva TGA	Curva TGA	Curva DTG
	(°C)	(%)	(°C)
	25-136	0,03	60
PU	136-243	3,92	195
	243-485	49,67	340
	485-900	35,34	635
ZnO.nH ₂ O	25-144	1,41	90
	144-900	21,27	270
	25-100	0,74	57
PU + 1%m/m	100-226	1,63	157
ZnO.nH ₂ O	226-481	51,17	343
	481-900	39,98	630
	25-94	0,44	59
PU + 2%m/m	94-226	1,71	157
ZnO.nH ₂ O	226-494	52,11	346
	494-900	39,21	634
	25-102	0,85	63
PU + 3%m/m	102-213	2,04	203
ZnO.nH ₂ O	213-489	49,83	341
	489-681	28,46	620
	681-900	7,52	708
	25-100	0,65	61
PU + 4%m/m	100-234	2,34	146
ZnO.nH ₂ O	234-489	51,18	342
	489-685	30,71	631
	685-900	7,34	681
	25-115	0,47	61
PU + 5%m/m	115-200	1,58	156
ZnO.nH ₂ O	200-498	55,50	348
	498-681	25,50	631
	681-900	8,88	706

Tabela 5.15 - Dados das curvas TGA/DTG para os compósitos PU + ZnO.nH₂O e

Fonte: Produção da autora.

Segundo a Figura 5.35, os compósitos PU + 1%m/m ZnO.nH₂O e PU + 2%m/m ZnO.nH₂O exibem quatro eventos de perda de massa análogas ao PU puro. Por outro lado, a partir da adição de 3 % m/m de ZnO.nH₂O nota-se uma alteração no último evento, relativo à decomposição dos segmentos flexíveis, o qual apresenta-se bipartido. Comparando-se com os compósitos PU + Nb₂O₅.nH₂O (Figura 5.33) e PU +

Al₂O₃.nH₂O (Figura 5.34), a adição de ZnO.nH₂O ao PU não modificou significativamente o perfil térmico dos respectivos compósitos. Desta forma, pode-se inferir que o aumento do aditivo ZnO.nH₂O incorporado ao PU produz um efeito maior de interação com os segmentos flexíveis (poliol) ao invés dos segmentos rígidos (isocianato). Entretanto, segundo os critérios já supramencionados na avaliação da estabilidade térmica, o compósito PU + 2% m/m ZnO.nH₂O (52,11 % e 346 °C) pode ser definido como o melhor material, dentre os compósitos contendo ZnO.nH₂O.

e) Compósitos PU + 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O

A Figura 5.36 apresenta as curvas TGA para os compósitos PU + 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O com os respectivos dados expressos na Tabela 5.16.

Figura 5.36 - Perfis das curvas TGA para os precursores PU, Celfb, Nb₂O₅.nH₂O e 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O e compósitos PU + 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O, em atmosfera de ar sintético, com adição de 1 a 5 % m/m de 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O.



Fonte: Produção da autora.

	Intervalos	Perda de massa	Temperatura
MATERIAL	Curva TGA	Curva TGA	Curva DTG
	(°C)	(%)	(°C)
	25-136	0,03	60
PU	136-243	3,92	195
	243-485	49,67	340
	485-900	35,34	635
	25-162	4,77	63
Celfb	162-300	8,13	294
	300-460	67,09	346
	460-900	8,75	551
Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	25-200	7,37	88
	200-900	12,87	356
	25-170	4,33	61
97Celfb/3Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	166-900	88,68	373
	25-100	1,22	58
PU + 1%m/m	100-213	1,99	152
97Celfb/3Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	213-511	53,39	343
	511-900	37,23	754
	25-89	0,71	63
PU + 2%m/m	89-217	2,77	143
97Celfb/3Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	217-523	57,65	344
	523-900	34,23	723
	25-100	0,55	63
PU + 3%m/m	100-226	2,02	138
97Celfb/3Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	226-528	58,92	346
	528-900	31,56	851
	25-106	1,01	62
PU + 4%m/m	106-217	1,95	157
97Celfb/3Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	217-528	58,83	351
	528-900	32,29	865
	25-100	0,75	61
PU + 5%m/m	100-221	2,61	142
97Celfb/3Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	221-540	58,42	345
	540-900	33,81	736

Tabela 5.16 - Dados das curvas TGA/DTG para os compósitos PU + 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O e precursores.

Fonte: Produção da autora.

Analogamente aos compósitos $PU + Nb_2O_5.nH_2O$ (item b), todos os materiais contendo o híbrido 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O exibem quatro eventos térmicos, sendo estes as mesmas etapas descritas para o PU puro. Segundo as curvas (Figura 5.36) e os dados

da Tabela 5.16, a adição do híbrido 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O resultou na formação de dois tipos de perfis térmicos, devido à heterogeneidade do material incorporado. Entretanto, comparando-se com os compósitos contendo somente Nb₂O₅.nH₂O (Figura 5.33 e Tabela 5.13), observa-se um único perfil com pequenas variações de estabilidade térmica, diferentemente dos compósitos contendo o híbrido. Acredita-se que esta alteração no perfil térmico possa estar relacionada à contribuição dos grupos hidroxila presentes na estrutura do material. Ou seja, no Nb₂O₅.nH₂O os grupos hidroxila são provenientes somente das águas de hidratação, enquanto que no híbrido esta contribuição provém tanto da hidratação do óxido metálico hidratado quanto da celulose parcialmente acetilada. Consequentemente, as reações para síntese dos compósitos ocorreram de maneira randômica, uma vez que o isocianato reagirá com os grupamentos OH disponíveis, como supramencionado.

De acordo com os critérios de avaliação, o compósito PU + 4%m/m 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O exibiu a maior estabilidade térmica, com a maior temperatura da DTG (351 °C) e menor evolução de massa (58,83 %), além do prolongamento do último evento até 900 °C.

f) Compósitos $PU + 94Celfb/6Al_2O_3.nH_2O$

As curvas TGA para os compósitos contendo o híbrido 94Celfb/ $6Al_2O_3.nH_2O$ são representadas pela Figura 5.37 e os dados são exibidos na Tabela 5.17.

Figura 5.37 - Perfis das curvas TGA para os precursores PU, Celfb, Al₂O₃.nH₂O e 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O e compósitos PU + 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O, em atmosfera de ar sintético, com adição de 1 a 5 % m/m de 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O.



Fonte: Produção da autora.

	Intervalos	Perda de massa	Temperatura
MATERIAL	Curva TGA	Curva TGA	Curva DTG
	(°C)	(%)	(°C)
	25-136	0,03	60
PU	136-243	3,92	195
	243-485	49,67	340
	485-900	35,34	635
	25-162	4,77	63
Celfb	162-300	8,13	294
	300-460	67,09	346
	460-900	8,75	551
	25-196	10,06	78
Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	196-900	22,19	295
	25-200	6,47	69
94Celfb/6Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	200-414	59,07	350
	414-900	17,86	420
	25-115	1,54	61
PU + 1%m/m	115-221	1,96	152
94Celfb/6Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	221-519	53,57	345
	519-900	38,60	791
	25-106	0,60	61
PU + 2%m/m	106-221	1,82	145
94Celfb/6Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	221-519	56,23	346
	519-900	34,33	826
	25-100	0,58	63
PU + 3%m/m	100-221	2,06	155
94Celfb/6Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	221-540	60,28	346
	540-900	31,16	806
	25-100	0,58	63
PU + 4%m/m	100-234	2,03	147
94Celfb/6Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	234-540	57,58	349
	540-900	33,45	864
	25-100	0,41	63
PU + 5%m/m	100-217	2,13	140
94Celfb/6Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	217-523	56,57	345
	523-900	34,40	729

Tabela 5.17 - Dados das curvas TGA/DTG para os compósitos $PU+94Celfb/6Al_2O_3.nH_2O$ e precursores.

Fonte: Produção da autora.

De acordo com a Figura 5.37, todos os compósitos PU + 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O exibiram quatro eventos térmicos, sendo estes os mesmos descritos para o polímero

puro. A partir das curvas TGA, observa-se que a adição do híbrido de alumínio à matriz polimérica alterou significativamente o perfil térmico de todos os compósitos. Dentre as proporções avaliadas, o compósito com 4 % m/m do híbrido apresentou a maior estabilidade térmica (349 °C), comparada ao PU puro (340 °C), enquanto as demais exibiram perfis similares com poucas variações. Apesar do compósito com 1 % m/m exibir a menor temperatura de DTG (345 °C), o mesmo foi escolhido como o melhor material com o aditivo híbrido 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O por apresentar a menor perda de massa (53,57 %), devido à supressão dos voláteis presentes no PU. Em todas as avaliações do comportamento térmico por termogravimetria o critério evolução de perda de massa no evento de decomposição do PU prevalece em relação à temperatura devido à maior sensibilidade da técnica.

Comparando-se com os compósitos contendo somente Al₂O₃.nH₂O, observa-se que é necessária uma menor quantidade de aditivo híbrido (1 % m/m) em relação ao aditivo inorgânico isolado (4 % m/m) para promover a estabilidade térmica do compósito. Independentemente do efeito na temperatura ser maior no compósito PU + 4 % m/m Al₂O₃.nH₂O (356 °C), em relação ao PU + 1% m/m 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O (345 °C), ressalta-se o efeito das modificações químicas efetuadas para a síntese deste híbrido, as quais proporcionaram similar melhora da propriedade térmica.

g) Compósitos PU + 97Celfb/3ZnO.nH₂O

A Figura 5.38 apresenta as curvas TGA dos compósitos PU + 97Celfb/3ZnO.nH₂O e a Tabela 5.18 exibe os dados referentes à termogravimetria.

Figura 5.38 - Perfis das curvas TGA para os precursores PU, Celfb, ZnO.nH₂O e 97Celfb/3ZnO.nH₂O e compósitos PU + 97Celfb/3ZnO.nH₂O, em atmosfera de ar sintético, com adição de 1 a 5 % m/m de 97Celfb/3ZnO.nH₂O.



Fonte: Produção da autora.

	Intervalos	Perda de massa	Temperatura
MATERIAL	Curva TGA	Curva TGA	Curva DTG
	(°C)	(%)	(° C)
	25-136	0,03	60
PU	136-243	3,92	195
	243-485	49,67	340
	485-900	35,34	635
	25-162	4,77	63
Celfb	162-300	8,13	294
	300-460	67,09	346
	460-900	8,75	551
ZnO.nH ₂ O	25-144	1,41	90
	144-900	21,27	270
	25-170	3,85	62
97Celfb/3ZnO.nH ₂ O	174-900	82,60	385
	25-111	1,21	58
PU + 1%m/m	111-234	1,43	157
97Celfb/3ZnO.nH ₂ O	234-485	50,85	341
	485-900	40,67	621
	25-106	0,77	62
PU + 2%m/m	106-230	1,66	158
97Celfb/3ZnO.nH ₂ O	230-506	52,80	347
	506-900	38,85	652
	25-106	0,87	63
PU + 3%m/m	106-221	1,51	158
97Celfb/3ZnO.nH ₂ O	221-500	55,14	344
	500-900	37,48	655
	25-111	0,77	65
PU + 4%m/m	111-217	1,55	159
97Celfb/3ZnO.nH ₂ O	217-511	56,49	350
	511-900	36,73	681
	25-106	0,82	64
PU + 5%m/m	106-217	1,85	154
97Celfb/3ZnO.nH ₂ O	217-500	54,33	348
	500-900	39,05	642

Tabela 5.18 - Dados das curvas TGA/DTG para os compósitos
$PU + 97Celfb/3ZnO.nH_2O e precursores.$

Fonte: Produção da autora.

Assim como observado nos compósitos PU + ZnO.nH₂O (Figura 5.35), a incorporação do híbrido 97Celfb/3ZnO.nH₂O não exprimiu efeito significativo no perfil térmico dos materiais. Isto é, a baixa interação tanto nos compósitos contendo o óxido ZnO.nH₂O quanto contendo o híbrido 97Celfb/3ZnO.nH₂O está relacionada às sutis diferenças visualizadas nos perfis das curvas de ambos os materiais. Apesar da presença de grupos OH contidos na fração orgânica do híbrido, os quais reagiriam com os grupos isocianato, a adição do híbrido 97Celfb/3ZnO.nH₂O pouco favoreceu o aumento da estabilidade térmica nestes compósitos. De acordo com os critérios adotados, a proporção contendo 2 % m/m do referido híbrido foi escolhida como a de maior estabilidade térmica (347 °C), comparada ao PU puro (340 °C).
5.6.2. Calorimetria Exploratória Diferencial

As análises de DSC foram realizadas nos compósitos selecionados pelas curvas TGA/DTG com maior estabilidade térmica, com a finalidade de avaliar o efeito dos aditivos Celfb, Nb₂O₅.nH₂O, Al₂O₃.nH₂O, ZnO.nH₂O, 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O, 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O e 97Celfb/3ZnO.nH₂O incorporados à matriz polimérica, em relação ao calor trocado. As Figuras 5.39 e 5.40 apresentam as curvas DSC para os compósitos com os aditivos inorgânicos e de fração celulósica, respectivamente. E a Tabela 5.19 exibe os dados referentes a todos os compósitos representados pelas curvas calorimétricas.

Figura 5.39 - Perfis das curvas DSC para: (a) PU, (b) PU + 3% m/m Nb₂O₅.nH₂O, (c) PU + 4 % m/m Al₂O₃.nH₂O e (d) PU + 2 % m/m ZnO.nH₂O em atmosfera de nitrogênio.



Fonte: Produção da autora.

Figura 5.40 - Perfis das curvas DSC para: (a) PU, (b) PU + 2 % m/m Celfb, (c) PU + 4 % m/m 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O, (d) PU + 1 % m/m 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O e (e) PU + 2 % m/m 97Celfb/3ZnO.nH₂O em atmosfera de nitrogênio.



Fonte: Produção da autora.

,	Intervalos	Entalpia	Temperatura
MATERIAL	Curva DSC	de reação	de início do evento
	(°C)	$\Delta H (J.g^{-1})$	T _{inicial} (°C)
PU	229-310	-97	240
PU + 3 % m/m			
Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	250-341	125	274
PU + 4 % m/m	125-181	6	135
Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	232-342	158	268
PU + 2 % m/m	232-338	164	260
ZnO.nH ₂ O			
PU + 2 % m/m	232-337	187	268
Celfb			
PU + 4 % m/m 97Celfb/3Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	232-339	139	267
PU + 1 % m/m	215-363	231	257
94Celfb/6Al ₂ O ₃ .nH ₂ O			
PU + 2 % m/m 97Celfb/3ZnO.nH ₂ O	232-338	122	270

Tabela 5.19 – Dados das curvas DSC para compósitos contendo os óxidos metálicos hidratados, celulose e híbridos orgânico-inorgânicos em atmosfera de nitrogênio.

Fonte: Produção da autora.

De acordo com a Tabela 5.19, o PU apresenta um pico exotérmico, correspondente à entalpia de decomposição das ligações uretânicas (-97 J.g⁻¹), enquanto que os compósitos contendo os óxidos metálicos hidratados (Figura 5.39) exibiram somente um pico endotérmico. Observa-se que a presença do aditivo inorgânico na matriz inibiu a evolução de calor, referente à esta decomposição. Outro indício do efeito da incorporação dos óxidos metálicos hidratados é a alteração nas temperaturas iniciais do evento de 240 °C (PU) para 274 °C (Nb₂O₅.nH₂O), 268 °C (Al₂O₃.nH₂O) e 260 °C (ZnO.nH₂O). A partir dos dados das curvas DSC da Tabela 5.19, as entalpias resultantes foram calculadas, segundo a Equação 5.6, descrita no item 5.3. A entalpia resultante para os compósitos com aditivos inorgânicos segue a sequência: PU + 2% m/m

 $ZnO.nH_2O = 261 J.g^{-1} > PU + 4\% m/m Al_2O_3.nH_2O = 255 J.g^{-1} > PU + 3\% m/m Nb_2O_5.nH_2O = 222 J.g^{-1}.$

Analogamente aos compósitos com os óxidos metálicos hidratados, as curvas DSC para os compósitos contendo tanto celulose quanto os híbridos orgânicoinorgânicos (Figura 5.40) apresentaram um único pico endotérmico. Nota-se que a presença dos componentes de fração celulósica no PU também inibiu a evolução de calor, referente à decomposição dos grupos uretânicos. Assim como os óxidos, a incorporação dos aditivos celulósicos também modificaram as temperaturas iniciais do evento, de 240 °C (PU) para 268 °C (Celfb) 267 °C (97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O), 257 °C (94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O) e 270 °C (97Celfb/3ZnO.nH₂O). Considerando-se a equação 5.6, descrita no item 5.3, as entalpias resultantes para os compósitos com os aditivos celulósicos seguem a sequência: PU + 1% m/m 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O = 328 J.g⁻¹ > PU + 2% m/m Celfb = 284 J.g⁻¹ > PU + 4% m/m 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O = 236 J.g⁻¹ > PU + 2% m/m 97Celfb/3ZnO.nH₂O = 219 J.g⁻¹.

5.6.3. Comportamento mecânico

As propriedades mecânicas dos compósitos contendo os diferentes aditivos foram avaliadas a partir das curvas de resistência à compressão em função da deformação. Como descrito no item 4.4.8, para o primeiro corpo de prova (CP1) de cada compósito o teste foi realizado até seu limite, a fim de avaliar a capacidade de absorção de energia na deformação e, consequentemente, a recuperação do material celular. As Figuras 5.41 e 5.42 exibem a curva para o CP1 do PU puro e os CP's antes e após a máxima compressão, respectivamente.

Figura 5.41 - Curva resistência à compressão em função da deformação para o PU puro até o limite do corpo de prova 1 (CP1).



Fonte: Produção da autora.



Figura 5.42 - Corpos de prova para o PU puro: antes e após o ensaio até o limite de compressão do CP1.

Fonte: Produção da autora.

A curva de resistência à compressão em função da deformação para o CP1 do PU puro (Figura 5.41) apresenta um perfil característico para materiais celulares, categoria na qual encontram-se as espumas rígidas, exibindo três estágios (ŞERBAN et al., 2016).

O primeiro refere-se à região elástica linear, na qual determina-se o módulo de Young (módulo elástico) da espuma. O segundo denota a região plástica linear onde a espuma é submetida à uma ampla deformação mecânica, sob um mínimo aumento de carga. Na região plana deste estágio ocorre o regime plástico, devido ao colapso da parede celular das espumas. E o último estágio representa a densificação da espuma, com a elevação exponencial da carga aplicada sobre o material, sem deformação considerável mediante à aplicação desta carga (NARINE et al., 2007; RIBEIRO DA SILVA et al., 2013b; ŞERBAN et al., 2016). Em todos os CP1 dos diferentes compósitos foram observados perfis similares, com os três estágio bem definidos.

Para a exibição das respectivas curvas dos compósitos contendo os diferentes aditivos (Celfb, Nb₂O₅.nH₂O, Al₂O₃.nH₂O, ZnO.nH₂O, 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O, 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O e 97Celfb/3ZnO.nH₂O), adotou-se como parâmetro os materiais que apresentaram os maiores valores de resistência à compressão. As Figuras 5.43 e 5.44 exibem as curvas tensão-deformação para os compósitos contendo os óxidos metálicos hidratados e híbridos, respectivamente, comparadas ao poliuretano puro.

Figura 5.43 - Curvas resistência à compressão em função da deformação para os compósitos contendo óxidos metálicos hidratados.



Fonte: Produção da autora.

Figura 5.44 - Curvas resistência à compressão em função da deformação para os compósitos contendo celulose e híbridos.



Fonte: Produção da autora.

As Tabelas 5.20, 5.21, 5.22, 5.23, 5.24, 5.25 e 5.26 sintetizam as propriedades mecânicas e os valores de densidade aparente para os compósitos PU + Celfb, PU + Nb₂O₅.nH₂O, PU + Al₂O₃.nH₂O, PU + ZnO.nH₂O, PU + 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O, PU + 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O e PU + 97Celfb/3ZnO.nH₂O, respectivamente.

Tabela 5.20 - Propriedades mecânicas para os compósitos PU + Celfb.				
MATERIAL	Densidade aparente (kg.m ⁻³)	Resistência à compressão (MPa)	Módulo de Young (MPa)	
PU	$27,9 \pm 1,1$	$11,5 \pm 0,3$	$185,6 \pm 29,8$	
PU + 1% Celfb	$28{,}8\pm0{,}4$	$9,9 \pm 1,0$	$174,8 \pm 24,3$	
PU + 2% Celfb	$28,8 \pm 1,3$	$11,7\pm0,8$	$222,6 \pm 21,7$	
PU + 3% Celfb	$29{,}5\pm0{,}6$	$12,0\pm0,6$	$197,3 \pm 52,9$	
PU + 4% Celfb	$28{,}9\pm0{,}4$	$10{,}8\pm0{,}4$	$196,7 \pm 17,3$	
PU + 5% Celfb	$29{,}5\pm1{,}0$	$11,2 \pm 0,6$	$178,5\pm24,5$	

Fonte: Produção da autora.

Tabela 5.21 - Pro	priedades mecâni	cas para os com	oósitos PU +	- Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O.
1000100121 110				1,020,000

MATERIAL	Densidade aparente	Resistência à compressão	Módulo de Young
	(kg.m ⁻³)	(MPa)	(MPa)
PU	$27{,}9\pm1{,}1$	$11,5 \pm 0,3$	$185,6\pm29,8$
$PU+1\%\ Nb_2O_5.nH_2O$	$28,\!6\pm2,\!1$	$10,0 \pm 1,0$	$157,0\pm15,5$
$PU+2\%\ Nb_2O_5.nH_2O$	$29{,}6\pm1{,}0$	$11,\!4 \pm 0,\!5$	$186,\!4\pm38,\!8$
$PU+3\%\ Nb_2O_5.nH_2O$	$29{,}9\pm0{,}3$	$11,5 \pm 0,5$	$214,8 \pm 19,9$
$PU+4\%\ Nb_2O_5.nH_2O$	$29{,}6\pm1{,}1$	$11,7 \pm 0,4$	$193,9\pm26,0$
$PU + 5\% \ Nb_2O_5.nH_2O$	$32,1 \pm 4,2$	$12{,}6\pm0{,}9$	$211,3\pm40,1$

Fonte: Produção da autora.

MATERIAL	Densidade aparente (kg.m ⁻³)	Resistência à compressão (MPa)	Módulo de Young (MPa)
PU	$27,9 \pm 1,1$	$11,5 \pm 0,3$	$185,6 \pm 29,8$
$PU+1\%\ Al_2O_3.nH_2O$	$30,5 \pm 1,1$	$12,\!2\pm0,\!5$	$189,3 \pm 39,6$
$PU+2\%\ Al_2O_3.nH_2O$	$30,2 \pm 1,0$	$11,9 \pm 0,4$	$207,8 \pm 41,7$
$PU+3\%\ Al_2O_3.nH_2O$	$30,0 \pm 2,0$	$11,7\pm0,6$	$233,1 \pm 34,6$
$PU+4\%\ Al_2O_3.nH_2O$	$29,8 \pm 1,3$	$11,3 \pm 0,3$	$223,2 \pm 20,8$
$PU+5\%\ Al_2O_3.nH_2O$	$30,5 \pm 2,3$	$11,1 \pm 0,5$	$215,3 \pm 23,4$

Tabela 5.22 - Propriedades mecânicas para os compósitos PU + Al₂O₃.nH₂O.

Fonte: Produção da autora.

Tabela 5.23 - Propriedades mecânicas para os compósitos PU + ZnO.nH₂O.

MATERIAL	Densidade aparente (kg.m ⁻³)	Resistência à compressão (MPa)	Módulo de Young (MPa)
PU	$27,9 \pm 1,1$	$11,5 \pm 0,3$	$185,6 \pm 29,8$
PU + 1% ZnO.nH ₂ O	$28{,}8\pm1{,}5$	$12,0\pm0,5$	$239,7 \pm 16,3$
$PU + 2\% ZnO.nH_2O$	$30,3 \pm 1,6$	$12,\!2 \pm 0,\!4$	$216,7\pm15,1$
PU + 3% ZnO.nH ₂ O	$30,3 \pm 1,0$	$12,1 \pm 0,4$	$238,0 \pm 13,5$
$PU + 4\% ZnO.nH_2O$	$28{,}9\pm0{,}7$	$11,5 \pm 0,5$	$229,9 \pm 14,6$
$PU+5\%\ ZnO.nH_2O$	$30{,}4\pm0{,}8$	$11,4 \pm 0,5$	$230,1\pm23,9$

Fonte: Produção da autora.

Tabela 5.24 - Propriedades mecânicas para os compósitos $PU + 97Celfb/3Nb_2O_5.nH_2O.$

MATERIAL	Densidade aparente (kg.m ⁻³)	Resistência à compressão (MPa)	Módulo de Young (MPa)
PU	$27,9 \pm 1,1$	$11,5 \pm 0,3$	$185,6\pm29,8$
$PU+1\% \ 97 Celfb/3Nb_2O_5.nH_2O$	$29{,}4\pm0{,}7$	$11,\!8\pm0,\!8$	$205{,}9\pm23{,}1$
$PU+2\% \ 97 Celfb/3Nb_2O_5.nH_2O$	$30{,}8\pm0{,}7$	$12,0\pm0,5$	$232,1 \pm 45,0$
$PU+3\%~97 Celfb/3Nb_2O_5.nH_2O$	$29{,}9\pm0{,}7$	$11,8\pm0,7$	$204{,}2\pm50{,}4$
PU + 4% 97Celfb/3Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	$30,2 \pm 1,2$	$11,9 \pm 0,3$	$211,5 \pm 26,3$
$PU+5\%~97 Celfb/3Nb_2O_5.nH_2O$	$29,4\pm0,3$	$11,6 \pm 0,4$	$218,7\pm20,7$

Fonte: Produção da autora.

MATERIAL	Densidade aparente (kg.m ⁻³)	Resistência à compressão (MPa)	Módulo de Young (MPa)
PU	$27,9 \pm 1,1$	$11,5 \pm 0,3$	$185,6 \pm 29,8$
$PU + 1\% \ 94 Celfb/6Al_2O_3.nH_2O$	$30,7 \pm 1,1$	$12,9 \pm 0,3$	$245,8\pm17,\!6$
$PU+2\% \ 94 Celfb/6Al_2O_3.nH_2O$	$31,1 \pm 1,2$	$12,7 \pm 0,1$	$224,3\pm28,\!6$
$PU+3\% \ 94 Celfb/6Al_2O_3.nH_2O$	$30,1 \pm 1,0$	$12,6 \pm 0,2$	$248,1\pm20,8$
$PU + 4\% \ 94 Celfb/6Al_2O_3.nH_2O$	$29,5 \pm 1,5$	$11,3 \pm 0,3$	$223,2\pm20,8$
$PU+5\%~94Celfb/6Al_2O_3.nH_2O$	$29,1\pm1,3$	$12,0\pm0,3$	$210{,}9\pm42{,}4$

Tabela 5.25 - Propriedades mecânicas para os compósitos $PU + 94Celfb/6Al_2O_3.nH_2O$.

Fonte: Produção da autora.

Tabela 5.26 - Propriedades mecânicas para os compósitos $PU + 97Celfb/3ZnO.nH_2O$.

MATERIAL	Densidade aparente (kg.m ⁻³)	Resistência à compressão (MPa)	Módulo de Young (MPa)
PU	$27,9 \pm 1,1$	$11,5 \pm 0,3$	$185,6 \pm 29,8$
$PU + 1\% \ 97 Celfb/3ZnO.nH_2O$	$29{,}5\pm0{,}3$	$12,1 \pm 0,2$	$228,2 \pm 17,1$
$PU+2\% \ 97 Celfb/3ZnO.nH_2O$	$29{,}7\pm0{,}9$	$12,3 \pm 0,3$	$198,5 \pm 34,1$
$PU+3\% \ 97 Celfb/3ZnO.nH_2O$	$28,7\pm0,5$	$11,9 \pm 0,4$	$221,3 \pm 24,6$
$PU + 4\% \ 97 Celfb/3ZnO.nH_2O$	$29,0\pm1,8$	$11,5 \pm 0,3$	$198,5 \pm 30,1$
PU + 5% 97Celfb/3ZnO.nH ₂ O	$29,3 \pm 1,1$	$11,3 \pm 0,8$	$200,7\pm28,8$

Fonte: Produção da autora.

A partir dos dados obtidos nos testes densidade (Tabelas 5.20 a 5.26), nota-se que a incorporação dos aditivos, no geral, favoreceu um pequeno aumento (~ 7 %) na densidade aparente em todos os compósitos, sendo evidenciado nos materiais contendo os híbridos 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O e 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O. No entanto, a incorporação dos aditivos não promoveu diferença estatística para os demais compósitos, devido às pequenas quantidades empregadas (1 a 5 % m/m), resultando em um sistema heterogêneo com pouca variabilidade nos resultados, conforme reportado por Estravís et al. (2016). De acordo com Ribeiro da Silva et al. (2013b), a alteração na densidade está relacionada às estruturas celulares mais compactas, isto é, há mais material por unidade de área podendo implicar também em um aumento nos valores de resistência e módulo.

Avaliando-se os resultados de resistência à compressão (Tabelas 5.20 a 5.26), observa-se a seguinte sequência: $PU + 1\% \text{ m/m} 94\text{Celfb/6Al}_2\text{O}_3.\text{nH}_2\text{O} > PU + 5\% \text{ m/m}$

$$\begin{split} Nb_2O_5.nH_2O > PU + 2\% \ m/m \ 97Celfb/3ZnO.nH_2O > PU + 1\% \ m/m \ Al_2O_3.nH_2O \sim PU \\ + 2\% \ m/m \ ZnO.nH_2O > PU + 2\% \ m/m \ 97Celfb/3Nb_2O_5.nH_2O \sim PU + 3\% \ m/m \ Celfb. \end{split}$$

Para os valores de densidade, tem-se: PU + 5% m/m Nb₂O₅.nH₂O > PU + 2% m/m 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O > PU + 2% m/m 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O > PU + 1% m/m Al₂O₃.nH₂O > PU + 5% m/m ZnO.nH₂O > PU + 2% m/m 97Celfb/3ZnO.nH₂O > PU + 3% m/m Celfb.

 $\begin{array}{l} \mbox{Por fim, os valores dos módulos de Young: PU + 3\% m/m 94Celfb/6Al_2O_3.nH_2O > PU + 3\% m/m ZnO.nH_2O > PU + 3\% m/m Al_2O_3.nH_2O > PU + 2\% m/m 97Celfb/3Nb_2O_5.nH_2O > PU + 1\% m/m 97Celfb/3ZnO.nH_2O > PU + 2\% m/m Celfb > PU + 3\% m/m Nb_2O_5.nH_2O. \end{array}$

Com relação à propriedade de resistência à compressão, os compósitos com Celfb, 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O, Nb₂O₅.nH₂O, Al₂O₃.nH₂O e ZnO.nH₂O não apresentaram diferença estatística, quando comparados à matriz pura. Entretanto, nota-se um aumento no valor da resistência à compressão de 12 % e 7 % para os híbridos 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O e 97Celfb/3ZnO.nH₂O, respectivamente. Os compósitos contendo o híbrido 97Celfb/3ZnO.nH2O apresentaram-se efetivos no ganho de propriedade mecânica, diferentemente do ocorrido em relação à estabilidade térmica, como discutido no item 5.2.3. A partir dos resultados gerais, destaca-se o híbrido 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O devido às suas potenciais propriedades térmicas e mecânicas, evidenciadas nos respectivos compósitos. Além disso, destaca-se também sua alta hidrofobicidade devido às modificações químicas efetuadas (item 5.4) corroborando com os resultados mecânicos. Considerando-se os valores dos módulos de Young, os aditivos promoveram um aumento no módulo, contudo todos os materiais apresentaram-se similares estatisticamente. Comportamentos semelhantes com diferentes aditivos incorporados ao poliuretano também foram reportados por (LI; REN; RAGAUSKAS, 2010; RIBEIRO DA SILVA et al., 2013b; YANG et al., 2015; XI et al., 2015).

Desta forma, os resultados de densidade, resistência à compressão e módulo de Young indicam que a celulose, os óxidos metálicos hidratados de nióbio, alumínio e zinco, assim como os respectivos híbridos prestam-se para a aplicação como aditivos ao PU.

6. CONCLUSÕES

O tratamento com a mistura ácida (CH₃COOH/HNO₃) foi efetivo no isolamento da celulose.

A termogravimetria mostrou-se viável para o estabelecimento das melhores proporções, indicando os híbridos os 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O, 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O e 97Celfb/3ZnO.nH₂O.

Os difratogramas para os híbridos 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O, 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O e 97Celfb/3ZnO.nH₂O exibiram perfis de difração diferentes de seus precursores, confirmando a formação de novos materiais.

Os espectros de FTIR para os híbridos 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O, 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O e 97Celfb/3ZnO.nH₂O evidenciaram a permanência do grupo acetila.

As curvas DSC evidenciaram a atuação dos híbridos 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O e 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O como retardantes de chamas.

As micrografias destacaram a ausência de depósito dos óxidos na superfície da celulose e as análises de EDX identificaram a presença dos metais nos respectivos híbridos.

Nos testes de absorção de água o híbrido 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O apresentou a maior redução no caráter hidrofílico.

As curvas TGA dos compósitos definiram as seguintes proporções: PU + 4% m/m Al₂O₃.nH₂O > PU + 3% m/m Nb₂O₅.nH₂O > PU + 4% m/m 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O > PU + 2% m/m 97Celfb/3ZnO.nH₂O > PU + 2% m/m ZnO.nH₂O > PU + 1% m/m 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O > PU + 2% m/m Celfb.

As curvas DSC exibiram retardância à chama para todos os compósitos na seguinte sequência: PU + 1% m/m 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O > PU + 2% m/m Celfb > PU + 2% m/m ZnO.nH₂O > PU + 4% m/m Al₂O₃.nH₂O > PU + 4% m/m 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O > PU + 3% m/m Nb₂O₅.nH₂O > PU + 2% m/m 97Celfb/3ZnO.nH₂O.

As micrografias para os compósitos de PU exibiram um número maior células colapsadas com o aumento da quantidade dos aditivos incorporados.

Os resultados térmicos e mecânicos evidenciam o híbrido 94Celfb/ $6Al_2O_3.nH_2O$ como o melhor aditivo na formulação para o compósito PU + 1% m/m 94Celfb/ $6Al_2O_3.nH_2O$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO.'CDCN.Aluminio0'Disponível em: http://www.abal.gov.br Acesso em 18 mar. 2016

AKIL, H. M.; OMAR, M. F.; MAZUKI, A. A. M.; SAFIEE, S.; ISHAK, Z. A. M.; ABU BAKAR, A. Kenaf fiber reinforced composites: A review. **Materials and Design**, v. 32, n. 8-9, p. 4107-4121, 2011.

AL-OQLA, F. M.; SAPUAN, S. M.; ANWER, T.; JAWAID, M.; HOQUE, M. E. Natural fiber reinforced conductive polymer composites as functional materials: A review. **Synthetic Metals**, v. 206, p. 42-54, 2015.

ALAVUDEEN, A.; RAJINI, N.; KARTHIKEYAN, S.; THIRUCHITRAMBALAM, M.; VENKATESHWAREN, N. Mechanical properties of banana/kenaf fiber-reinforced hybrid polyester composites: Effect of woven fabric and random orientation. **Materials and Design**, v. 66, p. 246-257, 2015.

ALBINANTE, S. R.; PACHECO, E. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y.; TAVARES, M. I. B. Caracterização de fibras de bananeira e de coco por ressonância magnética nuclear de alta resolução no estado sólido. **Polímeros**, v. 22, n. 5, p. 460-466, 2012.

ALBINANTE, S. R.; PACHECO, E. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 114-122, 2013.

ANTUNES, M.; Canoa, A.; Haurieb, L.; Velasco, J. I. Esparto wool as reinforcement in hybrid polyurethane composite foams. **Industrial Crops and Products**, v. 34, p. 1641-1648, 2011.

ANWAR, J.; SHAFIQUE, U.; WAHEED-UZ-ZAMAN; SALMAN, M.; DAR, A.; ANWAR, S. Removal of Pb (II) and Cd (II) from water by adsorption on peels of banana. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 1752-1755, 2010.

ASS, B. A. P.; BELGACEM, M. N.; FROLLINI, E. Mercerized linters cellulose: characterization and acetylation in *N*,*N*-dimethylacetamide/lithium chloride. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, p. 19-29, 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **D 1695-07**: Standard terminology of cellulose and cellulose derivatives. Estados Unidos, ago. 2012. 9 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **D 1621-10**: Standard test method for compressive properties of rigid cellular plastics. Estados Unidos, abr. 2010. 5 p.

BACCAN, N.; ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S. **Química analítica quantitativa elementar.** 3^a ed. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 2001. 324 p.

BECKER, D.; KLEINSCHMIDT, A. C.; BALZER, P. S.; SOLDI, V. Influência da sequência de mistura do pp-ma nas propriedades dos compósitos de pp e fibra de bananeira. **Polímeros**, v. 21, n. 1, p. 7-12, 2011.

BENÍTEZ, A. N.; MONZÓN, M. D.; ANGULO, I.; ORTEGA, Z.; HERNÁNDEZ, P. M.; MARRERO, M. D. Treatment of banana fiber for use in the reinforcement of polymeric matrices. **Measurement**, v. 46, p. 1065-1073, 2013.

BENVENUTTI, E. V.; MORO, C. C.; COSTA, T. M. H.; GALLAS, M. R. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1926-1933, 2009.

BHATTACHARYA, I. N.; DAS, S. C.; MUKHERJEE, P. S.; PAUL, S.; MITRA, P. K. Thermal decomposition of precipitated fine aluminium trihydroxide. **Scandinavian Journal of Metallurgy**, v. 33, p. 211-219, 2004.

BILBA, K.; ARSENE, M. A.; OUENSANGA, A. Study of banana and coconut fibers Botanical composition, thermal degradation and textural observations. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 58-68, 2007.

BOGOEVA-GACEVA, G.; AVELLA, M.; MALINCONICO, M.; BUZAROVSKA, A.; GROZDANOV, A.; GENTILE, G.; ERRICO, M. E. Natural fiber eco-composites. **Polymer Composites**, v. 28, p. 98-107, 2007.

BOOPALAN, M.; NIRANJANAA, M.; UMAPATHY, M. J. Study on the mechanical properties and thermal properties of jute and banana fiber reinforced epoxy hybrid composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 51, p. 54-57, 2013.

BORGES, A. L.; SILVA, S. O.; CALDAS, R. C.; LEDO, C. A S. Teores foliares de nutrientes em genótipos de bananeira. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 28, n. 2, p. 314-318, 2006.

BRENDEL, O.; IANNETTA, P. P. M.; STEWART, D. A rapid and simple method to isolate pure alpha-cellulose. **Phytochemical Analysis**, v. 11, p. 7-10, 2000.

BRÍGIDA, A. I. S.; CALADO, V. M. A.; GONÇALVES, L. R. B.; COELHO, M. A. Z. Effect of chemical treatments on properties of green coconut fiber. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, p. 832-838, 2010.

BUSCHLE-DILLER, G.; ZERONIAN, S. H. Enhancing the reactivity and strength of cotton fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 45, p. 967-979, 1992.

CAI, J.; Fei, P.; XIONG, Z.; SHI, Y.; YAN, K.; XIONG, H. Surface acetylation of bamboo cellulose: Preparation and rheological properties. **Carbohydrate polymers**, v. 92, p. 11-8, 2013.

CALLISTER Jr, W. D. Compósitos. In: ____(7^a Ed.). Ciências e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. Rio de Janeiro: LTC, 2008. cap. 16, p. 422-454.

CAMPOS, C. H.; URBANO, B. F.; RIVAS, B. L. Synthesis and characterization of organicinorganic hybrid composites from poly(acrylic acid)-[3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate]-Al₂O₃. **Composites Part B: Engineering**, v. 57, p. 1-7, 2014a.

CAMPOS, C. H.; URBANO, B. F.; RIVAS, B. L. Hybrid composites from poly[(4-vinylbenzyl)trimethylammonium chloride]-metal oxide using simultaneous radical polymerization/sol-gel synthesis. **Materials Letters**, v. 131, p. 198-202, 2014b.

CANEVAROLO Jr., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. 1^ª ed. São Paulo: Artliber Editora, 2004. 448 p.

CANEVAROLO Jr., S. V. **Ciências dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 3^a ed. São Paulo: Artliber Editora, 2010. 280 p.

CANGEMI, J. M.; SANTOS, A. M.; NETO, S. C. Poliuretano: de travesseiros a preservativos, um polímero versátil. **Química Nova na Escola**, v. 31, n.3., p. 159-164, 2009.

CARRARO, M.; GROSS, S. Hybrid materials based on the embedding of organically modified transition metal oxoclusters or polyoxometalates into polymers for functional applications: A review. **Materials**, v. 7, p. 3956-3989, 2014.

COMPANHIA DE METALURGIA E MINERAÇÃO, CBMM. Nióbio. Disponível em http://www.cbmm.com.br Acesso em 25 mar. 2016.

CHATTOPADHYAY, D. K.; WEBSTER, D. C. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 1068-1133, 2009.

CORCUERA, M. A.; RUEDA, L.; FERNANDEZ D'ARLAS, B.; ARBELAIZ, A.; MARIETA, C.; MONDRAGON, I.; ECEIZA, A. Microstructure and properties of polyurethanes derived from castor oil. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p. 2175-2184, 2010.

CORDERO, A. I.; AMALVY, J. I.; FORTUNATI, E.; KENNY, J. M.; CHIACCHIARELLI, L. M. The role of nanocrystalline cellulose on the microstructure of foamed castor-oil polyurethane nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 134, p. 110-118, 2015.

CUNHA, A. G.; FREIRE, C. S. R.; SILVESTRE, A. J. D.; NETO, C. P.; GANDINI, A. Preparation and characterization of novel highly omniphobic cellulose fibers organic-inorganic hybrid materials. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, p. 1048-1056, 2010.

CUNHA, A. G. G. N. **Preparação de novos materiais por modificação heterogênea de celulose**. 2011. 202 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de Aveiro, 2011.

D'ALMEIDA, A. L. F. S.; Calado, V.; Barreto, D. W.; d'Almeida, J. R. M. Acetilação da fibra de bucha (*Luffa cylindrica*). **Polímeros**, v. 15, n. 1, p. 59-62, 2005.

DATTA, J.; KOPCZYNSKA, P. Effect of kenaf fibre modification on morphology and mechanical properties of thermoplastic polyurethane materials. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 566-576, 2015.

DE SIQUEIRA, F. G.; FILHO, E. X. F. Plant cell wall as a substrate for the production of enzymes with industrial applications. **Mini-Reviews in Organic Chemistry**, v. 7, p. 54-60, 2010.

DEEPA, B.; ABRAHAM, E.; CHERIAN, B. M.; BISMARCK, A.; BLAKER, J. J.; POTHAN, L. A.; LEAO, A. L. DE SOUZA, S. F.; KOTTAISAMY, M. Structure, morphology and thermal characteristics of banana nano fibers obtained by steam explosion. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 1988-1997, 2011.

DITTENBER, D. B.; GANGARAO, H. V. S. Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 43, p. 1419-1429, 2012.

DNPM, Departamento Nacional de Produção Mineral. **Sumário mineral,** Ano 2015. Disponível em: http://www.dnpm.gov.br> Acesso em 16 mar. 2016.

EJTEMAEI, M.; GHARABAGHI, M.; IRANNAJAD, M. A review of zinc oxide mineral beneficiation using flotation method. Advances in Colloid and Interface Science, v. 206, p. 68-78, 2014.

ELANTHIKKAL, S.; GOPALAKRISHNAPANICKER, U.; VARGHESE, S.; GUTHRIE, J. T. Cellulose microfibres produced from banana plant wastes: Isolation and characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, p. 852-859, 2010.

ESTRAVÍS, S.; TIRADO-MEDIAVILLA, J.; SANTIAGO-CALVO, M.; RUIZ-HERRERO, J. L.; VILLAFAÑE, F.; RODRÍGUEZ-PÉREZ, M. A. Rigid polyurethane foams with infused nanoclays: Relationship between cellular structure and thermal conductivity. **European Polymer Journal**, v. 80, p. 1-15, 2016. FARUK, O.; BLEDZKI, A. K.; FINK, H. P.; SAIN, M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010. **Progress in Polymer Science**, v. 37, p. 1552-1596, 2012.

FAVARO, L.; BOUMAZA, A.; ROY, P.; LÉDION, J.; SATTONNAY, G.; BRUBACH, J. B.; HUNTZ, A. M.; TÉTOT, R. Experimental and *ab initio* infrared study of χ -, κ - and α -aluminas formed from gibbsite. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 183, p. 901-908, 2010.

FERREIRA, V. F.; ROCHA, D. R. DA; DA SILVA, F. DE C. Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 623-638, 2009.

FIGUEIRA, R. B.; SILVA, C. J. R.; PEREIRA, E. V. Organic-inorganic hybrid sol-gel coatings for metal corrosion protection : a review of recent progress. Journal of Coatings Technology and Research, v. 12, n. 1, p. 1-35, 2015.

FIORE, V.; DI BELLA, G.; VALENZA, A. The effect of alkaline treatment on mechanical properties of kenaf fibers and their epoxy composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 68, p. 14-21, 2015.

FOROUGHI-ABARI, A.; CADIEN, K. C. Growth, structure and properties of sputtered niobium oxide thin films. **Thin Solid Films**, v. 519, p. 3068-3073, 2011.

FRAGAL, E. H.; CELLET, T. S. P.; FRAGAL, V. H.; COMPANHONI, M. V. P.; UEDA-NAKAMURA, T.; MUNIZ, E. C.; SILVA, R.; RUBIRA, A. F. Hybrid materials for bone tissue engineering from biomimetic growth of hydroxiapatite on cellulose nanowhiskers. **Carbohydrate Polymers**, v. 152, p. 734-746, 2016.

GEORGE, M.; CHAE, M.; BRESSLER, D. C. Composite materials with bast fibres: Structural, technical, and environmental properties. **Progress in Materials Science**, v. 83, p. 1-23, 2016.

GHAFOURI, V.; SHARIATI, M.; EBRAHIMZAD, A. Photoluminescence investigation of crystalline undoped ZnO nanostructures constructed by RF sputtering. **Scientia Iranica**, v. 19, n. 3, p. 934-942, 2012.

GIBSON, C. E.; KELEBEK, S.; AGHAMIRIAN, M. Niobium oxide mineral flotation: A review of relevant literature and the current state of industrial operations. **International Journal of Mineral Processing**, v. 137, p. 82-97, 2015.

GIBSON, R. F. A review of recent research on mechanics of multifunctional composite materials and structures. **Composite Structures**, v. 92, p. 2793-2810, 2010.

GONÇALVES, A. P. B.; MIRANDA, C. S.; GUIMARÃES, D. H.; OLIVEIRA, J. C.; CRUZ, A. M. F.; DA SILVA, F. L. B. M.; LUPORINI, S.; JOSÉ, N. M. Physicochemical, mechanical and morphologic characterization of purple banana fibers. **Materials Research**, v. 18, n. 2, p. 205-209, 2015.

GU, H. Tensile behaviours of the coir fibre and related composites after NaOH treatment. **Materials and Design**, v. 30, p. 3931-3934, 2009.

GUIMARÃES, J. L.; FROLLINI, E.; DA SILVA, C. G.; WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K. G. Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil. **Industrial Crops and Products**, v. 30, p. 407-415, 2009.

GUIMARÃES, J. L.; WYPYCH, F.; SAUL, C. K.; RAMOS, L. P.; SATYANARAYANA, K. G. Studies of the processing and characterization of corn starch and its composites with banana and sugarcane fibers from Brazil. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, p. 130-138, 2010.

GURUNATHAN, T.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 77, p. 1-25, 2015.

HADJADJ, A.; JBARA, O.; TARA, A.; GILLIOT, M.; MALECK, F.; MAAFI, E. M.; TIGHZERT, L. Effects of cellulose fiber content on physical properties of polyurethane based composites. **Composite Structures**, v. 135, p. 217-223, 2016.

HOFFENDAHL, C.; FONTAINE, G.; DUQUESNE, S.; TASCHNER, F.; MEZGER, M.; BOURBIGOT, S. The combination of aluminum trihydroxide (ATH) and melamine borate (MB) as fire retardant additives for elastomeric ethylene vinyl acetate (EVA). **Polymer Degradation and Stability**, v. 115, p. 77-88, 2015.

HU, F.; LIN, N. CHANG, P. R.; HUANG, J. Reinforcement and nucleation of acetylated cellulose nanocrystals in foamed polyester composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 129, p. 208-215, 2015.

HULL, T. R.; WITKOWSKI, A.; HOLLINGBERY, L. Fire retardant action of mineral fillers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, p. 1462-1469, 2011.

IBEH, C. C.; BUBACZ, M. Current trends in nanocomposite foams. Journal of Cellular Plastics, v. 44, p. 493-515, 2008.

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Levantamento sistemático da produção agrícola**, jan. 2017. Disponível em: http://www.ibge.gov.br>. Acesso em 17 fev. 2017.

IBRAHIM, M. M.; DUFRESNE, A.; EL-ZAWAWY, W. K.; AGBLEVOR, F. A. Banana fibers and microfibrils as lignocellulosic reinforcements in polymer composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, p. 811-819, 2010.

IDICULA, M.; JOSEPH, K.; THOMAS, S. Mechanical performance of short banana / sisal hybrid fiber reinforced polyester composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 29, n. 1, p. 12-29, 2010.

IDRIS, U. D.; AIGBODION, V. S.; ABUBAKAR, I. J.; NWOYE, C. I. Eco-friendly asbestos free brake-pad: Using banana peels. **Journal of King Saud University - Engineering Sciences**, v. 27, p. 185-192, 2015.

JAVNI, I.; PETROVIĆ, Z. S.; GUO, A.; FULLER, R. Thermal stability of polyurethanes based on vegetable oils. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 77, p. 1723-1734, 2000.

JAWAID, M.; KHALIL, H. P. S. A. Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid composites: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, p. 1-18, 2011.

JIAO, L. XIAO, H.; WANG, Q.; SUN, J. Thermal degradation characteristics of rigid polyurethane foam and the volatile products analysis with TG-FTIR-MS. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, p. 2687-2696, 2013.

JOHN, M. J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, p. 343-364, 2008.

JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. DE A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005.

KABIR, M. M.; WANG, H.; LAU, K. T.; CARDONA, F.; ARAVINTHAN, T. Mechanical properties of chemically-treated hemp fibre reinforced sandwich composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 43, p. 159-169, 2012a.

KABIR, M. M.; WANG, H.; LAU, K. T.; CARDONA, F. Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview. **Composites Part B: Engineering**, v. 43, p. 2883-2892, 2012b.

KABIR, M. M.; WANG, H.; LAU, K. T.; CARDONA, F. Effects of chemical treatments on hemp fibre structure. **Applied Surface Science**, v. 276, p. 13-23, 2013.

KALIA, S.; THAKUR, K.; CELLI, A.; KIECHEL, M. A.; SCHAUER, C. L. Surface modification of plant fibers using environment friendly methods for their application in polymer composites, textile industry and antimicrobial activities: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, p. 97-112, 2013.

KANGO, S.; KALIA, S.; CELLI, A.; NJUGUNA, J.; HABIBI, Y.; KUMAR, R. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites - A review. **Progress in Polymer Science**, v. 38, p. 1232-1261, 2013.

KARIM, F.; BORA, T.; CHAUDHARI, M.; HABIB, K.; MOHAMMED, W.; DUTTA, J. Measurement of aluminum oxide film by Fabry-Pérot interferometry and scanning electron microscopy. Aceito pela revista **Journal of Saudi Chemical Society**. Acesso em: 15 set. 2016. KAWANO, T.; KAKEMOTO, H.; IRIE, H. Niobium (V) oxide with added silver as a thermoelectric material prepared by spark plasma sintering. **Materials Letters**, v. 156, p. 94-97, 2015.

KHALIL, H. P. S. A.; BHAT, A. H.; YUSRA, A. F. I. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 963-979, 2012.

KICKELBICK, G. Introduction to hybrid materials. In: ___(1^a Ed.). **Hybrid Materials. Synthesis, Characterization, and Applications**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2007. cap. 1, p. 1-48.

KIM, N. K.; LIN, R. J. T.; BHATTACHARYYA, D. Effects of wool fibres, ammonium polyphosphate and polymer viscosity on the flammability and mechanical performance of PP/wool composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 119, p. 167-177, 2015.

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

KONG, X.; NARINE, S. S. Physical properties of polyurethane plastic sheets produced from polyols from canola oil. **Biomacromolecules**, v. 8, p. 2203-2209, 2007.

KUMAR, G. M.; PARK, J. Structural and optical property studies on indium doped ZnO nanostructures for solution based organic-inorganic hybrid *p*-*n* junctions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 430, p. 229-233, 2014.

KUMAR, K. S., SIVA, I.; RAJINI, N.; JAPPES, J. T. W.; AMICO, S. C. Layering pattern effects on vibrational behavior of coconut sheath/banana fiber hybrid composites. **Materials and Design**, v. 90, p. 795-803, 2016.

KURANSKA, M.; PROCIAK, A. Porous polyurethane composites with natural fibres. **Composites Science and Technology**, v. 72, p. 299-304, 2012.

LA MANTIA, F. P.; MORREALE, M. Green composites: A brief review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 42, p. 579-588, 2011.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa.** 5^ª ed. São Paulo: Edgar Blucher Ltda, 1999. 527 p.

LEE, K. M.; LAI, C. W.; NGAI, K. S.; JUAN, J. C. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 88, p. 428-448, 2016.

LI, R.; GU, Y.; YANG, Z.; LI, M.; WANG, S.; ZHANG, Z. Effect of γ irradiation on the properties of basalt fiber reinforced epoxy resin matrix composite. **Journal of Nuclear Materials**, v. 466, p. 100-107, 2015.

LI, X.; TABIL, L. G.; PANIGRAHI, S. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 15, p. 25-33, 2007.

LI, Y.; REN, H.; RAGAUSKAS, A. J. Rigid polyurethane foam reinforced with cellulose whiskers: Synthesis and characterization. **Nano-Micro Letters**, v. 2, n. 2, p. 89-94, 2010.

LIANG, Y.; YU, J.; FENG, Z.; AI, P. Flammability and thermal properties of bitumen with aluminium trihydroxide and expanded vermiculite. **Construction and Building Materials**, v. 48, p. 1114-1119, 2013.

LIN, L.; LIN, Y.; LI, C.; WU, D.; KONG, H. Synthesis of zeolite/hydrous metal oxide composites from coal fly ash as efficient adsorbents for removal of methylene blue from water. **International Journal of Mineral Processing**, v. 148, p. 32-40, 2016.

LIU, J.; XUE, D.; LI, K. Single-crystalline nanoporous Nb₂O₅ nanotubes. **Nanoscale Research** Letters, v. 6, p. 138-145, 2011.

LIU, Q.; XU, C.; JI, G.; LIU, H.; MO, Y.; TOLLERUD, D. J.; GU, A.; ZHANG, Q. Sublethal effects of zinc oxide nanoparticles on male reproductive cells. **Toxicology in Vitro**, v. 35, p. 131-138, 2016a.

LIU, Y.; LV, C.; DING, J.; QIAN, P.; ZHANG, X.; YU, Y.; YE, S.; CHEN, Y. The use of the organic-inorganic hybrid polymer Al(OH)₃-polyacrylamide to flocculate particles in the cyanide tailing suspensions. **Minerals Engineering**, v. 89, p. 108-117, 2016b.

LOPES, F. F. M.; ARAÚLO, G. T.; LUNA, S.; NASCIMENTO, J. W. B.; DA SILVA, V. R. Modificação das propriedades das fibras de curauá por acetilação. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, n. 3, p. 316-321, 2011.

LOPES, O. F.; MENDONÇA, V. R.; SILVA, F. B. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb_2O_5 e sua aplicação em fotocatálise heterogênea. **Química Nova**, v. 38, n. 1, p. 106-117, 2015.

LU, Q.; LIN, W.; TANG, L.; WANG, S.; CHEN, X.; HUANG, B. A mechanochemical approach to manufacturing bamboo cellulose nanocrystals. **Journal of Materials Science**, v. 50, p. 611-619, 2015.

LUO, F.; WU, K.; GUO, H.; ZHAO, Q.; LIANG, L.; LU, M. Effect of cellulose whisker and ammonium polyphosphate on thermal properties and flammability performance of rigid polyurethane foam. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 122, p. 717-723, 2015.

MAFRA, D.; COZZOLINO, S. M. F. Importância do zinco na nutrição humana. **Revista de Nutrição**, v. 17, n. 1, p. 79-87, 2004.

MAHJOUB, R.; YATIM, J. M.; SAM, A. R. M.; HASHEMI, S. H.; Tensile properties of kenaf fiber due to various conditions of chemical fiber surface modifications. **Construction and Building Materials**, v. 55, p. 103-113, 2014.

MAHMOOD, N.; YUAN, Z.; SCHMIDT, J.; XU, C. Depolymerization of lignins and their applications for the preparation of polyols and rigid polyurethane foams: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 60, p. 317-329, 2016.

MALKI, A.; MEKHALIF, Z.; DETRICHE, S.; FONDER, G.; BOUMAZA, A.; DJELLOUL, A. Calcination products of gibbsite studied by X-ray diffraction, XPS and solid-state NMR. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 215, p. 8-15, 2014.

MARINUCCI, G. Materiais Compósitos. In: ____(1^a Ed.). **Materiais compósitos poliméricos: fundamentos e tecnologia**. São Paulo: ArtLiber Editora, 2011. cap. 1, p. 21-32.

MASCHIO, L. J.; PEREIRA, P. H. F.; DA SILVA, M. L. C. P. Preparation and characterization of cellulose/hydrous niobium oxide hybrid. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, p. 992-996, 2012.

MBOUGUENG, P. D.; TENIN, D.; SCHER, J.; TCHIÉGANG, C. Influence of acetylation on physicochemical, functional and thermal properties of potato and cassava starches. **Journal of Food Engineering**, v. 108, p. 320-326, 2012.

MEMON, J. R.; MEMON, S. Q.; BHANGER, M. I.; EL-TURKI, A.; HALLAM, K. R.; ALLEN, G. C. Banana peel: A green and economical sorbent for the selective removal of Cr (VI) from industrial wastewater. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 70, p. 232-237, 2009.

MENON, V.; RAO, M. Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorefinery concept. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, p. 522-550, 2012.

MERLINI, C.; SOLDI, V.; BARRA, G. M. O. Influence of fiber surface treatment and length on physico-chemical properties of short random banana fiber-reinforced castor oil polyurethane composites. **Polymer Testing**, v. 30, p. 833-840, 2011.

MEYABADI, T. F.; SADEGHI, G. M. M.; DADASHIAN, F.; ASL, H. E. Z. From cellulosic waste to nanocomposites. Part 2: Synthesis and characterization of polyurethane/cellulose nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 48, p. 7283-7293, 2013.

MIROIU, F. M.; STEFAN, N.; VISAN, A. I.; NITA, C.; LUCULESCU, C. R.; RASOGA, O.; SOCOL, M.; ZGURA, I.; CRISTESCU, R.; RACIUN, D.; SOCOL, G. Composite biodegradable biopolymer coatings of silk fibroin-poly(3-hydroxybutyric-acid-co-3-hydroxyvaleric-acid) for biomedical applications. **Applied Surface Science**, v. 355, p. 1123-1131, 2015.

MIRZAEI, A.; CHEN, Z.; HAGHIGHAT, F.; YERUSHALMI, L. Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds from water by zinc oxide-based photocatalytic degradation: A review. **Sustainable Cities and Society**, v. 27, p. 407-418, 2016.

MOEZZI, A.; MCDONAGH, A. M.; CORTIE, M. B. Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 185-186, p. 1-22, 2012.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites : An overview. **Composite Interfaces**, v. 8, n. 5, p. 313-343, 2001.

MOSIEWICKI, M. A.; CASADO, U.; MARCOVICH, N. E.; ARANGUREN, M. I. Polyurethanes from tung oil: Polymer characterization and composites. **Polymer Engineering and Science**, v. 49, p. 685-692, 2009.

MOSIEWICKI, M. A.; ROJEK, P.; MICHAŁOWSKI, S.; ARANGUREN, M. I.; PROCIAK, A. Rapeseed oil-based polyurethane foams modified with glycerol and cellulose micro/nanocrystals. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, p. 41602, 2015.

MOTHÉ, C. G.; DE AZEVEDO, A. D. **Análise térmica dos materiais.** 1^a ed. São Paulo: Artliber Editora, 2009, 324 p.

MUKHERJEE, T.; SANI, M.; KAO, N.; GUPTA, R. K.; QUAZI, N.; BHATTACHARYA, S. Improved dispersion of cellulose microcrystals in polylactic acid (PLA) based composites applying surface acetylation. **Chemical Engineering Science**, v. 101, p. 655-662, 2013.

MULINARI, D. R.; Voorwald, H. J. C.; CIOFFI, M. O. H.; DA SILVA, M. L. C. P.; LUZ, S. M. Preparation and properties of HDPE/sugarcane bagasse cellulose composites obtained for thermokinetic mixer. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, p. 317-321, 2009.

MUSTATA, F. S. C.; TUDORACHI, N.; MUSTATA, A.; MUSTATA, F. Physical and thermal characterization of some cellulose fabrics as reinforced materials for composite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 120, p. 1703-1714, 2015.

MUTHUKUMARAN, S.; GOPALAKRISHNAN, R. Structural, FTIR and photoluminescence studies of Cu doped ZnO nanopowders by co-precipitation method. **Optical Materials**, v. 34, p. 1946-1953, 2012.

NARINE, S. S.; KONG, X.; BOUZIDI, L.; SPORNS, P. Physical properties of polyurethanes produced from polyols from seed oils: II. Foams. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 84, p. 65-72, 2007.

NAWROCKI, J.; FIJOŁEK, L. Effect of aluminium oxide contaminants on the process of ozone decomposition in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 142-143, p. 533-537, 2013.

NETO, L. N.; PARDINI, L. C. **Compósitos estruturais: Ciência e tecnologia**. 1^a ed. São Paulo: Edgar Blucher Ltda, 2006, 313 p.

NG, H.-M.; SIN, L. T.; TEE, T-T.; BEE, S-T.; HUI, D.; LOW, C-Y.; RAHMAT, A. R. Extraction of cellulose nanocrystals from plant sources for application as reinforcing agent in polymers. **Composites Part B: Engineering**, v. 75, p. 176-200, 2015.

NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P. F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. **Progress in Materials Science**, v. 80, p. 1-37, 2016.

NIKKHAH, A. A.; ZILOUEI, H.; ASADINEZHAD, A.; KESHAVARZ, A. Removal of oil from water using polyurethane foam modified with nanoclay. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 278-285, 2015.

NOGUEIRA, F. G. E.; ASENCIOS, Y. J. O.; RODELLA, C. B.; PORTO, A. L. M.; ASSAF, E. M. Alternative route for the synthesis of high surface-area η-Al₂O₃/Nb₂O₅ catalyst from aluminum waste. **Materials Chemistry and Physics**, v. 184, p. 23-30, 2016.

OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. S. Hidrólise enzimática de biomassa. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1549-1558, 2010.

OHMANTH, B.; KATHIRAVAN, R.; GANDIKOTA, S. The effect of chemical treatment on mechanical and thermal properties of abaca-glass-banana hybrid fibre composites. **International Journal of ChemTech Research**, v. 9, n. 3, p. 665-671, 2016.

OHTA, H.; HOSONO, H. Transparent oxide optoelectronics. **Materials Today**, v. 7, p. 42-51, 2004.

OLIVEIRA, A. L. P. Extracção e Caracterização de Constituintes da Bananeira 'Dwarf Cavendish'. 2007. 250 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de Aveiro, 2007.

OLIVEIRA, F. R.; ERKENS, L.; FANGUEIRO, R.; SOUTO, A. P. Surface Modification of Banana Fibers by DBD Plasma Treatment. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 32, p. 259-273, 2012.

ONUAGULUCHI, O.; BANTHIA, N. Plant-based natural fibre reinforced cement composites: A review. **Cement and Concrete Composites**, v. 68, p. 96-108, 2016.

ORUE, A. et al. The effect of alkaline and silane treatments on mechanical properties and breakage of sisal fibers and poly(lactic acid)/sisal fiber composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 84, p. 186-195, 2016.

OTTOBONI, F. S. **Desenvolvimento de novos compósitos baseados em polietileno e híbridos gerados a partir de resíduos agrícolas modificados com óxido de nióbio**. 2011. 121 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, 2011.

PAPPU, A.; PATIL, V.; JAIN, S.; MAHINDRAKAR, A.; HAQUE, R.; THAKUR, V. K. Advances in industrial prospective of cellulosic macromolecules enriched banana biofibre resources: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 79, p. 449-458, 2015.

PARK, S. H.; OH, K. W.; KIM, S. H. Reinforcement effect of cellulose nanowhisker on biobased polyurethane. **Composites Science and Technology**, v. 86, p. 82-88, 2013.

PAUL, S. A.; BOUDENNE, A.; IBOS, L.; CANDAU, Y.; JOSEPH, J.; THOMAS, S. Effect of fiber loading and chemical treatments on thermophysical properties of banana fiber/polypropylene commingled composite materials. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, p. 1582-1588, 2008.

PAUL, V.; KANNY, K.; REDHI, G. G. Formulation of a novel bio-resin from banana sap. **Industrial Crops and Products**, v. 43, p. 496-505, 2013.

PAUL, V.; KANNY, K.; REDHI, G. G. Mechanical, thermal and morphological properties of a bio-based composite derived from banana plant source. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 68, p. 90-100, 2015.

PAUZI, N. N. P. N.; MAJID, R. A.; DZULKIFL, M. H.; YAHYA, M. Y. Development of rigid bio-based polyurethane foam reinforced with nanoclay. **Composites Part B: Engineering**, v. 67, p. 521-526, 2014.

PEREIRA, P. H. F.; BENINI, K. C. C. C.; WATASHI, C. Y.; VOORWALD, H. J. C.; CIOFFI, M. O. H. Characterization of high density polyethylene (HDPE) reinforced with banana peel fibers. **BioResources**, v. 8, n. 2, p. 2351-2365, 2013.

PEREIRA, P. H. F.; VOORWALD, H. J. C.; CIOFFI, M. O. H.; DA SILVA, M. L. C. P.; REGO, A. M. B.; FERRARIA, A. M.; DE PINHO, M. N. Sugarcane bagasse cellulose fibres and their hydrous niobium phosphate composites: synthesis and characterization by XPS, XRD and SEM. **Cellulose**, v. 21, p. 641-652, 2014. PEREIRA, P. H. F.; ROSA, M. F.; CIOFFI, M. O. H.; BENINI, K. C. C. C.; MILANESE, A. C.; VOORWALD, H. J. C.; MULINARI, D. R. Vegetal fibers in polymeric composites: a review. **Polímeros**, v. 25, n. 1, p. 9-22, 2015.

PEREIRA JR, N.; COUTO, M. A. P. G.; SANTA ANNA, L. M. M. **Biomass of lignocellulosic compostion for fuel ethanol production and the context of biorefinery**. 1^a ed. Rio de Janeiro: Series on Biotechnology, 2008. v. 2, 47 p.

PERIYAT, P.; ULLATTIL, S. G. Sol-gel derived nanocrystalline ZnO photoanode film for dye sensitized solar cells. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 31, p. 139-146, 2015.

PICKERING, K. L.; ARUAN EFENDY, M. G.; LE, T. M. A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 83, p. 98-112, 2016.

PISZCZYK, Ł.; STRANKOWSKI, M.; DANOWSKA, M.; HAPONIUK, J. T.; GAZDA, M. Preparation and characterization of rigid polyurethane-polyglycerol nanocomposite foams. **European Polymer Journal**, v. 48, p. 1726-1733, 2012.

RAGOUBI, M.; GEORGE, B.; MOLINA, S.; BIENAIMÉ, D.; MERLIN, A.; HIVER, J. M.; DAHOUN, A. Effect of corona discharge treatment on mechanical and thermal properties of composites based on miscanthus fibres and polylactic acid or polypropylene matrix. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 43, p. 675-685, 2012.

RAJA, K.; RAMESH, P. S.; GEETHA, D. Structural, FTIR and photoluminescence studies of Fe doped ZnO nanopowder by co-precipitation method. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 131, p. 183-188, 2014.

RAMACHANDRAN, M.; BANSAL, S.; RAICHURKAR, P. Experimental study of bamboo using banana and linen fibre reinforced polymeric composites. **Perspectives in Science**, v. 8, p. 313-316, 2016.

RAMNATH, B. V.; SHARAVANAN, R.; CHANDRASEKARAN, M.; ELANCHEZHIAN, C.; SATHYANARAYANAN, R.; RAJA, R. N.; KOKAN, S. J. Experimental determination of mechanical properties of banana jute hybrid composite. **Fibers and Polymers**, v. 16, n. 1, p. 164-172, 2015.

RIBEIRO DA SILVA, V.; MOSIEWICKI, M. A.; YOSHIDA, M. I.; DA SILVA, M. C.; STEFANI, P. M.; MARCOVICH, N. E. Polyurethane foams based on modified tung oil and reinforced with rice husk ash I: Synthesis and physical chemical characterization. **Polymer Testing**, v. 32, p. 438-445, 2013a.

RIBEIRO DA SILVA, V.; MOSIEWICKI, M. A.; YOSHIDA, M. I.; DA SILVA, M. C.; STEFANI, P. M.; MARCOVICH, N. E. Polyurethane foams based on modified tung oil and reinforced with rice husk ash II: Mechanical characterization. **Polymer Testing**, v. 32, p. 665-672, 2013b.

RODRIGUES, L. A. **Síntese de nanopartículas de óxido de nióbio hidratado via microemulsão inversa**. 2008. 122 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, 2008.

RODRIGUES, L. A.; DA SILVA, M. L. C. P. Adsorção de íons fosfato em óxido de nióbio hidratado. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1206-1211, 2009a.

RODRIGUES, L. A.; DA SILVA, M. L. C. P. An investigation of phosphate adsorption from aqueous solution onto hydrous niobium oxide prepared by co-precipitation method. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 334, p. 191-196, 2009b.

RODRIGUES, L. A.; DA SILVA, M. L. C. P. Synthesis of Nb₂O₅.nH₂O nanoparticles by waterin-oil microemulsion. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, p. 125-128, 2010.

RODRIGUES, L. A.; MULINARI, D. R.; DA SILVA, M. L. C. P. Adsorção de íons sulfato em ZrO₂.nH₂O preparado pelo método da precipitação convencional e da precipitação em solução homogênea. **Cerâmica**, v. 55, p. 40-45, 2009.

ROJAS, J.; BEDOYA, M.; CIRO, Y. Current trends in the production of cellulose nanoparticles and nanocomposites for biomedical applications. In: ____(1^a ed.). Cellulose - Fundamental Aspects and Current Trends. InTech, 2015 cap. 8, p. 193-228.

ROSÁRIO, F.; PACHEKOSKI, W. M.; SILVEIRA, A. P. J.; DOS SANTOS, S. F.; JÚNIOR, H. S.; CASARIN, S. A. Resíduos de sisal como reforço em compósitos de polipropileno virgem e reciclado. **Polímeros**, v. 21, n. 2, p. 90-97, 2011.

SALEM, R. E. P.; CHINELATTO, A. S. A.; CHINELATTO, A. L. Síntese de pós de alumina por meio de um método Pechini modificado com adição de sementes em diferentes atmosferas de calcinação. **Cerâmica**, v. 60, p. 108-116, 2014.

SANCHEZ, E. M. S.; CAVANI, C. S.; LEAL, C. V.; SANCHEZ, C. G. Compósito de resina de poliéster insaturado com bagaço de cana-de-açúcar: influência do tratamento das fibras nas propriedades. **Polímeros**, v. 20, n. 3, p. 194-200, 2010.

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

SARIKANAT, M.; SEKI, Y.; SEVER, K.; BOZACI, E.; DEMIR, A.; OZDOGAN, E. The effect of argon and air plasma treatment of flax fiber on mechanical properties of reinforced polyester composite. **Journal of Industrial Textiles**, v. 45, n. 6, p. 1252-1267, 2016.

SATYANARAYANA, K. G.; ARIZAGA, G. G. C.; WYPYCH, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers - An overview. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 982-1021, 2009.

SATYANARAYANA, K. G.; GUIMARÃES, J. L.; WYPYCH, F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, p. 1694-1709, 2007.

SEPTEVANI, A. A.; EVANS, D. A. C.; CHALEAT, C.; MARTIN, D. J.; ANNAMALAI, P. K. A systematic study substituting polyether polyol with palm kernel oil based polyester polyol in rigid polyurethane foam. **Industrial Crops and Products**, v. 66, p. 16-26, 2015.

ŞERBAN, D.-A.; WEISSENBORN, O.; GELLER, S.; MARŞAVINA, L.; GUDE, M. Evaluation of the mechanical and morphological properties of long fibre reinforced polyurethane rigid foams. **Polymer Testing**, v. 49, p. 121-127, 2016.

SHANG, W.; SHENG, Z.; SHEN, Y.; AI, B.; ZHENG, L.; YANG, J.; XU, Z. Study on oil absorbency of succinic anhydride modified banana cellulose in ionic liquid. **Carbohydrate Polymers**, v. 141, p. 135-142, 2016.

SHIH, Y.-F.; HUANG, C.-C. Polylactic acid (PLA)/banana fiber (BF) biodegradable green composites. **Journal of Polymer Research**, v. 18, p. 2335-2340, 2011.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química inorgânica.** 4^a ed. Porto Alegre: Bookman, 2008, 848 p.

SILVA, D. J.; D'ALMEIDA, M. L. O. Nanocristais de celulose. O Papel, v. 70, n. 7, p. 34-52, 2009.

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

SILVA, S. S.; FERREIRA, R. A. S.; FU, L.; CARLOS, L. D.; MANO, J. F.; REIS, R. L.; ROCHA, J. Functional nanostructured chitosan-siloxane hybrids. Journal of Materials Chemistry, v. 15, p. 3952-3961, 2005.

SILVA, D. R.; CRESPI, M. S.; CRNKOVIC, P. C. G. M.; RIBEIRO, C. A. Pyrolysis, combustion and oxy-combustion studies of sugarcane industry wastes and its blends. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 121, p. 309-318, 2015.

SILVA, L. P. **Preparação e caracterização de híbridos de celulose do bagaço de cana-deaçúcar e óxido de alumínio hidratado para aplicação em membranas**. 2013. 169 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, 2013.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Espectroscopia no infravermelho. In:
____(7^a ed.). Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. Rio de Janeiro: LTC,
2012. cap. 2, p. 70-122.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Fundamentos de química analítica. 9^a ed. Cengage Learning, 2014, 1070 p.

SONIA, A.; PRIYA DASAN, K. Chemical, morphology and thermal evaluation of cellulose microfibers obtained from *Hibiscus sabdariffa*. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 668-674, 2013.

SORNALATHA, D. J.; MURUGAKOOTHAN, P. Characterization of hexagonal ZnO nanostructures prepared by hexamethylenetetramine (HMTA) assisted wet chemical method. **Materials Letters**, v. 124, p. 219-222, 2014.

SPINACÉ, M. A. S.; LAMBERT, C. S.; FERMOSELLI, K. K. G.; DE PAOLI, M. A. Characterization of lignocellulosic curaua fibres. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 47-53, 2009.

SRINIVASAN, V. S.; BOOPATHY, S. R.; SANGEETHA, D.; RAMNATH, B. V. Evaluation of mechanical and thermal properties of banana-flax based natural fibre composite. **Materials and Design**, v. 60, p. 620-627, 2014.

STEPCZYÑSKA, M. Analysis of the decay of some effects of modification of polylactide surface layers. **Polimery**, v. 60, n. 7-8, p. 462-467, 2015.

SUN, J. X.; SUN, X. F.; ZHAO, H.; SUN, R. C. Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. **Polymer Degradation and Stability**, v. 84, p. 331-339, 2004.

TAGLIAFERRO, G. V.; DA SILVA, M. L. C. P.; DA SILVA, G. L. J. P. Influência do agente precipitante na preparação do óxido de nióbio (V) hidratado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 250-254, 2005.

TAGLIAFERRO, G. V.; PEREIRA, P. H. F.; RODRIGUES, L. A.; DA SILVA, M. L. C. P. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 101-105, 2011.

TAIPINA, M. O. **Nanocristais de celulose: obtenção, caracterização e modificação de superfície**. 2012. 89 p. Dissertação (Mestrado em Química) Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2012.

TELI, M. D.; VALIA, S. P. Acetylation of banana fibre to improve oil absorbency. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 328-333, 2013.

TERZOPOULOU, Z. N.; PAPAGEORGIOU, G. Z.; PAPADOPOULOU, E.; ATHANASSIADOU, E.; ALEXOPOULOU, E.; BIKIARIS, D. N. Green composites prepared from aliphatic polyesters and bast fibers. **Industrial Crops and Products**, v. 68, p. 60-79, 2015.

THAKUR, V. K.; THAKUR, M. K. Processing and characterization of natural cellulose fibers/thermoset polymer composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 109, p. 102-117, 2014.

TSERKI, V.; ZAFEIROPOULOS, N. E.; SIMON, F.; PANAYIOTOU, C. A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 36, p. 1110-1118, 2005.

VÄISÄNEN, T.; HAAPALA, A.; LAPPALAINEN, R.; TOMPPO, L. Utilization of agricultural and forest industry waste and residues in natural fiber-polymer composites : A review. **Waste Management**, v. 54, p. 62-73, 2016.

VENKATESHWARAN, N.; PERUMAL, A. E.; ARUNSUNDARANAYAGAM, D. Fiber surface treatment and its effect on mechanical and visco-elastic behaviour of banana/epoxy composite. **Materials and Design**, v. 47, p. 151-159, 2013.

VILAR, W. D. **Química e tecnologia dos poliuretanos**. Vilar Consultoria Técnica, 2005. Disponível em: http://www.poliuretanos.com.br Acesso em 20 ago. 2016.

VOGEL, A. I. Química analítica qualitativa. 1^ª ed. São Paulo: Mestre Jou, 1981, 664 p.

WANG, S.; KANG, Y.; WANG, L.; ZHANG, H.; WANG, Y.; WANG, Y. Organic/inorganic hybrid sensors: A review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 182, p. 467-481, 2013.

WANG, Z.; SONG, C.; YIN, H.; ZHANG, H. Capacitive humidity sensors based on zinc oxide nanorods grown on silicon nanowires arrays at room temperature. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 235, p. 234-239, 2015.

WANG, Z.-Y.; LIU, Y.; WANG, Q. Flame retardant polyoxymethylene with aluminium hydroxide/melamine/novolac resin synergistic system. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p. 945-954, 2010.

WATKINS, D.; NURUDDIN, M.; HOSUR, M.; TCHERBI-NARTEH, A.; JEELANI, S. Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 4, n. 1, p. 26-32, 2015.

WRIGHT, M.; UDDIN, A. Organic-inorganic hybrid solar cells: A comparative review. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 107, p. 87-111, 2012.

WU, G-M.; CHEN, J.; HUO, S-P.; LIU, G-F.; KONG, Z-W. Thermoset nanocomposites from two-component waterborne polyurethanes and cellulose whiskers. **Carbohydrate Polymers**, v. 105, p. 207-213, 2014.

XI, W.; QIAN, L.; CHEN, Y.; WANG, J.; LIU, X. Addition flame-retardant behaviors of expandable graphite and [bis(2-hydroxyethyl)amino]-methyl-phosphonic acid dimethyl ester in rigid polyurethane foams. **Polymer Degradation and Stability**, v. 122, p. 36-43, 2015.

XIE, X.; ZHOU, Z.; JIANG, M.; XU, X.; WANG, Z.; HUI, D. Cellulosic fibers from rice straw and bamboo used as reinforcement of cement-based composites for remarkably improving mechanical properties. **Composites Part B: Engineering**, v. 78, p. 153-161, 2015.

XU, W.; WANG, G.; ZHENG, X. Research on highly flame-retardant rigid PU foams by combination of nanostructured additives and phosphorus flame retardants. **Polymer Degradation and Stability**, v. 111, p. 142-150, 2015.

XU, Z.; YAN, L.; CHEN, L. Synergistic flame retardant effects between aluminum hydroxide and halogen-free flame retardants in high density polyethylene composites. **Procedia Engineering**, v. 135, p. 630-636, 2016.

YAN, L.; KASAL, B.; HUANG, L. A review of recent research on the use of cellulosic fibres, their fibre fabric reinforced cementitious, geo-polymer and polymer composites in civil engineering. **Composites Part B: Engineering**, v. 92, p. 94-132, 2016.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, p. 1781-1788, 2007.

YANG, R.; HU, W.; XU, L.; SONG, Y.; LI, J. Synthesis, mechanical properties and fire behaviors of rigid polyurethane foam with a reactive flame retardant containing phosphazene and phosphate. **Polymer Degradation and Stability**, v. 122, p. 102-109, 2015.

YOON, J-S. The fabrication of niobium powder by sodiothermic reduction process. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, v. 28, p. 265-269, 2010.

ZAMAN, H. U.; KHAN, M. A.; KHAN, R. A. Improvement of mechanical properties of jute fibers-polyethylene/polypropylene composites: effect of green dye and UV radiation. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 48, p. 1130-1138, 2009.

ZHANG, M.; PAN, H.; ZHANG, L.; HU, L.; ZHOU, Y. Study of the mechanical, thermal properties and flame retardancy of rigid polyurethane foams prepared from modified castor-oil-based polyols. **Industrial Crops and Products**, v. 59, p. 135-143, 2014.

ZHAO, H.; KWAK, J. H.; ZHANG, Z. C.; BROWN, H. M.; AREY, B. W.; HOLLADAY, J. E. Studying cellulose fiber structure by SEM, XRD, NMR and acid hydrolysis. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, p. 235-241, 2007.

ZHAO, Y.; ZHOU, X.; YE, L.; TSANG, S. C. E. Nanostructured Nb₂O₅ catalysts. **Nano Reviews**, v. 3, p. 17631-17642, 2012.

ZHOU, X.; SAIN, M. M.; OKSMAN, K. Semi-rigid biopolyurethane foams based on palm-oil polyol and reinforced with cellulose nanocrystals. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 83, p. 56-62, 2016.

ZHOU, Y.; FAN, M.; CHEN, L.; ZHUANG, J. Lignocellulosic fibre mediated rubber composites: An overview. **Composites Part B: Engineering**, v. 76, p. 180-191, 2015.

ZHOU, Y.; FAN, M.; CHEN, L. Interface and bonding mechanisms of plant fibre composites: An overview. **Composites Part B: Engineering**, v. 101, p. 31-45, 2016.

ZIA, K. M.; BHATTI, H. N.; BHATTI, I. A. Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review. **Reactive and Functional Polymers**, v. 67, p. 675-692, 2007.

ZIELENIEWSKA, M.; LESZCZYŃSKI, M. K.; SZCZEPKOWSKI, L.; BRYŚKIEWICZ, A.; KRZYŻOWSKA, M.; BIEŃ, K.; RYSZKOWSKA, J. Development and applicational evaluation of the rigid polyurethane foam composites with egg shell waste. **Polymer Degradation and Stability**, v. 132, p. 78-86, 2016.

ZIMMERMANN, M. V.; TURELLA, T. C.; ZATTERA, A. J.; SANTANA, R. M. C. Influência do tratamento químico da fibra de bananeira em compósitos de poli(etileno-co-acetato de vinila) com e sem agente de expansão. **Polímeros**, v. 24, n. 1, p. 58-64, 2014.

ZULFIKAR, M. A.; AFRITA, S.; WAHYUNINGRUM, D.; LEDYASTUTI, M. Preparation of Fe₃O₄-chitosan hybrid nano-particles used for humic acid adsorption. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 6, p. 64-75, 2016.

ZULUAGA, R.; PUTAUX, J-L.; RESTREPO, A.; MONDRAGON, I.; GAÑÁN, P. Cellulose microfibrils from banana farming residues: isolation and characterization. **Cellulose**, v. 14, p. 585-592, 2007.

APÊNDICE A - CURVAS TGA/DTG PARA OS HÍBRIDOS (100-X)Celfb/XM_YO_Z.nH₂O



Figura A.1 – Perfil da curva TGA/DTG para o híbrido 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O em atmosfera de ar sintético.

Fonte: Produção da autora.

Figura A.2 - Perfil da curva TGA/DTG para o híbrido 95Celfb/ $5Nb_2O_5.nH_2O$ em atmosfera de ar sintético.



Fonte: Produção da autora.

Figura A.3 - Perfil da curva TGA/DTG para o híbrido 90Celfb/10Nb₂O₅.nH₂O em atmosfera de ar sintético.



Fonte: Produção da autora.

Figura A.4 - Perfil da curva TGA/DTG para o híbrido 85Celfb/15Nb₂O₅.nH₂O em atmosfera de ar sintético.



Fonte: Produção da autora.

Figura A.5 - Perfil da curva TGA/DTG para o híbrido 80Celfb/20Nb₂O₅.nH₂O em atmosfera de ar sintético.



Figura A.6 - Perfil da curva TGA/DTG para o híbrido 97Celfb/3Al $_2O_3.nH_2O$ em atmosfera de ar sintético.


Figura A.7 - Perfil da curva TGA/DTG para o híbrido 96Celfb/4Al₂O₃.nH₂O em atmosfera de ar sintético.



Figura A.8 - Perfil da curva TGA/DTG para o híbrido 95Celfb/ $5Al_2O_3.nH_2O$ em atmosfera de ar sintético.



Figura A.9 - Perfil da curva TGA/DTG para o híbrido 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O em atmosfera de ar sintético.



Figura A.10 - Perfil da curva TGA/DTG para o híbrido 93Celfb/7Al₂O₃.nH₂O em atmosfera de ar sintético.



Figura A.11 - Perfil da curva TGA/DTG para o híbrido 90Celfb/10Al₂O₃.nH₂O em atmosfera de ar sintético.



Figura A.12 - Perfil da curva TGA/DTG para o híbrido 85Celfb/15Al₂O₃.nH₂O em atmosfera de ar sintético.



Figura A.13 - Perfil da curva TGA/DTG para o híbrido 80Celfb/20Al₂O₃.nH₂O em atmosfera de ar sintético.



Figura A.14 - Perfil da curva TGA/DTG para o híbrido 97Celfb/3ZnO.nH $_2$ O em atmosfera de ar sintético.



Fonte: Produção da autora.

Figura A.15 - Perfil da curva TGA/DTG para o híbrido 96Celfb/4ZnO.nH $_2$ O em atmosfera de ar sintético.



Figura A.16 - Perfil da curva TGA/DTG para o híbrido 95Celfb/5ZnO.nH $_2$ O em atmosfera de ar sintético.



Fonte: Produção da autora.

Figura A.17 - Perfil da curva TGA/DTG para o híbrido 94Celfb/6ZnO.nH $_2$ O em atmosfera de ar sintético.



Figura A.18 - Perfil da curva TGA/DTG para o híbrido 93Celfb/7ZnO.nH $_2$ O em atmosfera de ar sintético.



Fonte: Produção da autora.

Figura A.19 - Perfil da curva TGA/DTG para o híbrido 90Celfb/10ZnO.nH $_2$ O em atmosfera de ar sintético.



Fonte: Produção da autora.

Figura A.20 - Perfil da curva TGA/DTG para o híbrido 85Celfb/15ZnO.nH₂O em atmosfera de ar sintético.



Fonte: Produção da autora.

Figura A.21 - Perfil da curva TGA/DTG para o híbrido 80Celfb/20ZnO.nH₂O em atmosfera de ar sintético.



Fonte: Produção da autora.

Figura B.1 - Micrografias para (a) PU puro; (b) PU + 1% m/m Nb₂O₅.nH₂O; (c) PU + 2% m/m Nb₂O₅.nH₂O; (d) PU + 3% m/m Nb₂O₅.nH₂O; (e) PU + 4% m/m Nb₂O₅.nH₂O e (f) PU + 5% m/m Nb₂O₅.nH₂O, com ampliação de 23 e 24x.



Fonte: Produção da autora.

Figura B.2 - Micrografias para (a) PU puro; (b) PU + 1% m/m Al₂O₃.nH₂O; (c) PU + 2% m/m Al₂O₃.nH₂O; (d) PU + 3% m/m Al₂O₃.nH₂O; (e) PU + 4% m/m Al₂O₃.nH₂O e (f) PU + 5% m/m Al₂O₃.nH₂O, com ampliação de 23 e 24x.



Fonte: Produção da autora.

Figura B.3 - Micrografias para (a) PU puro; (b) PU + 1% m/m ZnO.nH₂O; (c) PU + 2% m/m ZnO.nH₂O; (d) PU + 3% m/m ZnO.nH₂O; (e) PU + 4% m/m ZnO.nH₂O e (f) PU + 5% m/m ZnO.nH₂O, com ampliação de 23 e 24x.



Fonte: Produção da autora.

Figura B.4 - Micrografias para (a) PU puro; (b) PU + 1% m/m 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O; (c) PU + 2% m/m 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O; (d) PU + 3% m/m 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O; (e) PU + 4% m/m 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O e (f) PU + 5% m/m 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O, com ampliação de 23 e 24x.



Fonte: Produção da autora.

Figura B.5 - Micrografias para (a) PU puro; (b) PU + 1% m/m 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O; (c) PU + 2% m/m 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O; (d) PU + 3% m/m 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O; (e) PU + 4% m/m 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O e (f) PU + 5% m/m 94Celfb/6Al₂O₃.nH₂O, com ampliação de 23 e 24x.



Fonte: Produção da autora.

Figura B.6 - Micrografias para (a) PU puro; (b) PU + 1% m/m 97Celfb/3ZnO.nH₂O; (c) PU + 2% m/m 97Celfb/3ZnO.nH₂O; (d) PU + 3% m/m 97Celfb/3ZnO.nH₂O; (e) PU + 4% m/m 97Celfb/3ZnO.nH₂O e (f) PU + 5% m/m 97Celfb/3ZnO.nH₂O, com ampliação de 23 e 24x.



Fonte: Produção da autora.

Figura C.1 - Perfil da curva TGA/DTG para a matriz de poliuretano PU em atmosfera de ar sintético.



Fonte: Produção da autora.

Figura C.2 - Perfil da curva TGA/DTG para o compósito PU + 1% m/m Celfb em atmosfera de ar sintético.



Fonte: Produção da autora.

Figura C.3 - Perfil da curva TGA/DTG para o compósito PU + 2% m/m Celfb em atmosfera de ar sintético.



Fonte: Produção da autora.

Figura C.4 - Perfil da curva TGA/DTG para o compósito PU + 3% m/m Celfb em atmosfera de ar sintético.



Fonte: Produção da autora.

Figura C.5 - Perfil da curva TGA/DTG para o compósito PU + 4% m/m Celfb em atmosfera de ar sintético.



Figura C.6 - Perfil da curva TGA/DTG para o compósito PU + 5% m/m Celfb em atmosfera de ar sintético.



Fonte: Produção da autora.

Figura C.7 - Perfil da curva TGA/DTG para o compósito PU + 1% m/m Nb₂O₅.nH₂O em atmosfera de ar sintético.



Fonte. I fodução da autora.

Figura C.8 - Perfil da curva TGA/DTG para o compósito PU + 2% m/m Nb₂O₅.nH₂O em atmosfera de ar sintético.



Fonte: Produção da autora.

Figura C.9 - Perfil da curva TGA/DTG para o compósito PU + 3% m/m Nb₂O₅.nH₂O em atmosfera de ar sintético.



Fonte: Produção da autora.

Figura C.10 - Perfil da curva TGA/DTG para o compósito $PU + 4\% m/m Nb_2O_5.nH_2O$ em atmosfera de ar sintético.



Fonte: Produção da autora.

Figura C.11 - Perfil da curva TGA/DTG para o compósito PU + 5% m/m Nb₂O₅.nH₂O em atmosfera de ar sintético.



Fonte: Produção da autora.

 $\label{eq:Figura} Figura~C.12 \mbox{-} Perfil da curva~TGA/DTG para o compósito PU + 1\% \mbox{ m/m Al}_2O_3.nH_2O \\ em atmosfera de ar sintético.$



Fonte: Produção da autora.

Figura C.13 - Perfil da curva TGA/DTG para o compósito PU + 2% m/m Al₂O₃.nH₂O em atmosfera de ar sintético.



Fonte: Produção da autora.

Figura C.14 - Perfil da curva TGA/DTG para o compósito PU + 3% m/m Al_2O_3.nH_2O em atmosfera de ar sintético.



Fonte: Produção da autora.

Figura C.15 - Perfil da curva TGA/DTG para o compósito PU + 4% m/m Al₂O₃.nH₂O em atmosfera de ar sintético.



Fonte: Produção da autora.

Figura C.16 - Perfil da curva TGA/DTG para o compósito PU + 5% m/m Al_2O_3.nH_2O em atmosfera de ar sintético.



Fonte: Produção da autora.

Figura C.17 - Perfil da curva TGA/DTG para o compósito PU + 1% m/m ZnO.nH₂O em atmosfera de ar sintético.



Fonte: Produção da autora.

Figura C.18 - Perfil da curva TGA/DTG para o compósito PU + 2% m/m ZnO.nH₂O em atmosfera de ar sintético.



Fonte: Produção da autora.

Figura C.19 - Perfil da curva TGA/DTG para o compósito PU + 3% m/m ZnO.nH₂O em atmosfera de ar sintético.



Fonte: Produção da autora.

Figura C.20 - Perfil da curva TGA/DTG para o compósito PU + 4% m/m ZnO.nH₂O em atmosfera de ar sintético.



Fonte: Produção da autora.

Figura C.21 - Perfil da curva TGA/DTG para o compósito PU + 5% m/m ZnO.nH₂O em atmosfera de ar sintético.



Figura C.22 - Perfil da curva TGA/DTG para o compósito PU + 1% m/m 97Celfb/3Nb_2O_5.nH_2O em atmosfera de ar sintético.



Fonte: Produção da autora.

Figura C.23 - Perfil da curva TGA/DTG para o compósito PU + 2% m/m 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O em atmosfera de ar sintético.



Fonte: Produção da autora.

Figura C.24 - Perfil da curva TGA/DTG para o compósito PU + 3% m/m 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O em atmosfera de ar sintético.



Fonte: Produção da autora.

Figura C.25 - Perfil da curva TGA/DTG para o compósito PU + 4% m/m 97Celfb/3Nb_2O_5.nH_2O em atmosfera de ar sintético.



Fonte: Produção da autora.

Figura C.26 - Perfil da curva TGA/DTG para o compósito PU + 5% m/m 97Celfb/3Nb₂O₅.nH₂O em atmosfera de ar sintético.



Fonte: Produção da autora.

Figura C.27 - Perfil da curva TGA/DTG para o compósito PU + 1% m/m 94Celfb/6Al_2O_3.nH_2O em atmosfera de ar sintético.



Fonte: Produção da autora.

Figura C.28 - Perfil da curva TGA/DTG para o compósito PU + 2% m/m 94Celfb/6Al_2O_3.nH_2O em atmosfera de ar sintético.



Fonte: Produção da autora.

Figura C.29 - Perfil da curva TGA/DTG para o compósito PU + 3% m/m 94Celfb/6Al_2O_3.nH_2O em atmosfera de ar sintético.



Fonte: Produção da autora.

 $\label{eq:Figura} Figura~C.30 \mbox{ - Perfil da curva TGA/DTG para o compósito PU + 4\% m/m \\ 94 Celfb/6Al_2O_3.nH_2O \mbox{ em atmosfera de ar sintético}.$



Fonte: Produção da autora.

Figura C.31 - Perfil da curva TGA/DTG para o compósito PU + 5% m/m 94Celfb/6Al_2O_3.nH_2O em atmosfera de ar sintético.



Fonte: Produção da autora.

Figura C.32 - Perfil da curva TGA/DTG para o compósito PU + 1% m/m 97Celfb/3ZnO.nH₂O em atmosfera de ar sintético.



Fonte: Produção da autora.

Figura C.33 - Perfil da curva TGA/DTG para o compósito PU + 2% m/m 97Celfb/3ZnO.nH $_2$ O em atmosfera de ar sintético.



Fonte: Produção da autora.

Figura C.34 - Perfil da curva TGA/DTG para o compósito PU + 3% m/m 97Celfb/3ZnO.nH $_2$ O em atmosfera de ar sintético.



Fonte: Produção da autora.

Figura C.35 - Perfil da curva TGA/DTG para o compósito PU + 4% m/m 97Celfb/3ZnO.nH $_2$ O em atmosfera de ar sintético.



Fonte: Produção da autora.

Figura C.36 - Perfil da curva TGA/DTG para o compósito PU + 5% m/m 97Celfb/3ZnO.nH $_2$ O em atmosfera de ar sintético.



Fonte: Produção da autora.