

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

ESCOLA DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**FERNANDO CABRAL LAGE**

**PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, TÉRMICAS E MECÂNICAS  
DE MATERIAIS COMPÓSITOS CONSTITUÍDOS DE ÓLEO  
VEGETAL EPOXIDADO E REFORÇADOS COM PARTÍCULAS DE  
CAPIM ELEFANTE (PENNISETUM PURPUREUM SCHUM) E  
CELULOSE MICRO-CRISTALINA**

BELO HORIZONTE

JUNHO, 2021

FERNANDO CABRAL LAGE

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, TÉRMICAS E MECÂNICAS  
DE MATERIAIS COMPÓSITOS CONSTITUÍDOS DE ÓLEO  
VEGETAL EPOXIDADO E REFORÇADOS COM PARTÍCULAS DE  
CAPIM ELEFANTE (PENNISETUM PURPUREUM SCHUM) E  
CELULOSE MICRO-CRISTALINA

Tese apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia  
Mecânica da Universidade Federal de  
Minas Gerais, como requisito parcial  
para a obtenção do título de Doutor em  
Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: Processos de  
Fabricação

Orientador: Leandro Soares de Oliveira

BELO HORIZONTE

2021

L174p Lage, Fernando Cabral.  
Propriedades físico-químicas, térmicas e mecânicas de materiais compósitos constituídos de óleo vegetal epoxidado e reforçados com partículas de capim elefante (*Pennisetum Purpureum* Schum) e celulose micro-cristalina [recurso eletrônico] / Fernando Cabral Lage. - 2021.  
1 recurso online (xv, 205 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Leandro Soares de Oliveira.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Anexo: f. 186.  
Bibliografia: f. 159-185.  
Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia mecânica - Teses. 2. Capim-elefante – Teses. 3. Microondas – Teses. 4. Resinas epóxi – Teses. I. Oliveira, Leandro Soares de. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 621(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

### FOLHA DE APROVAÇÃO

***PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, TÉRMICAS E MECÂNICAS DE MATERIAIS COMPÓSITOS  
CONSTITUÍDOS DE ÓLEO VEGETAL EPOXIDADO E REFORÇADOS COM PARTÍCULAS DE CAPIM  
ELEFANTE (PENNISSETUM PURPUREUM SCHUM) E CELULOSE MICRO-CRISTALINA***

***FERNANDO CABRAL LAGE***

Tese submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, constituída pelos Professores: Dr. Leandro Soares de Oliveira (Orientador-Departamento de Engenharia Mecânica/UFMG), Dr. Antônio Ferreira Ávila (Departamento de Engenharia Mecânica/UFMG), Dr. Juan Carlos Campos Rubio (Departamento de Engenharia Mecânica/UFMG), Dr. Vagner Roberto Botaro (Universidade Federal de São Carlos/USP) e Dr. Fernando Castro de Oliveira (Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais/CEFET-MG), como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de "**Doutor em Engenharia Mecânica**", na área de concentração de "Energia e Sustentabilidade".

Tese aprovada no dia 18 de junho de 2021.

Por:



Documento assinado eletronicamente por **Leandro Soares de Oliveira, Membro de comitê**, em 13/07/2021, às 07:14, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Fernando Castro de Oliveira, Usuário Externo**, em 03/08/2021, às 18:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Juan Carlos Campos Rubio, Membro de comissão**, em 04/08/2021, às 20:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Antonio Ferreira Avila, Professor do Magistério Superior**, em 06/08/2021, às 11:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

Documento assinado eletronicamente por **Vagner Roberto Botaro, Usuário Externo**, em 10/08/2021, às 08:02, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de](#)



[13 de novembro de 2020.](#)

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site

[https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0)

[acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0808262** e o código CRC **8234F07C**.

---

## DEDICATÓRIA

*À Vovó Memélia (in memoriam)  
que sempre foi meu maior  
exemplo.*

## **Agradecimentos**

Ao meu amor, agradeço por todo o companheirismo nestes longos anos de doutorado e por toda a paciência com as nossas dificuldades enfrentadas para a conclusão deste trabalho.

Ao meu Pai, à tia Annelise por serem meus grandes incentivadores e por estarem ao meu lado em todos os momentos mais difíceis vividos desde o falecimento de minha querida mãe. Aos meus irmãos, sempre companheiros de caminhada.

Aos meus amigos da PUC, o meu agradecimento pela oportunidade de trabalhar em uma instituição de renome, tendo a chance de aprender muito, viver experiências e sempre dar boas risadas. Um abraço meu aos professores Léo Mitre, Bárbara Caroline, Laura Hamdan e Marcela Menezes. Ao Alexandro, muito mais do que um técnico de laboratório, um agradecimento especial pela disponibilidade na realização das nossas análises térmicas e pela valiosa ajuda neste trabalho.

Aos meus amigos do laboratório, companheiros nesta difícil jornada, deixo o agradecimento especial pelos longos bate papos quando a tristeza tomava conta de nós e também agradeço a paciência com nossas bagunças no Laboratório. Um abraço especial aos amigos Andrêa, Laís Brito, Pâmela, Pablo, Laís Maia e Washington.

Aos nossos professores Almir Silva Neto, Antônio Ávila e em especial ao meu orientador Leandro, agradeço todos os ensinamentos e parcerias na execução das pesquisas.

Ao Governo Federal, por intermédio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, agradeço pela concessão da bolsa de doutorado.

A todos os envolvidos em nosso trabalho, direta e indiretamente, o meu sincero agradecimento.

## RESUMO

Neste trabalho, o óleo de soja epoxidado e materiais lignocelulósicos derivados de capim elefante e celulose micro-cristalina são avaliados para a produção de materiais compósitos de fontes renováveis. Uma das principais dificuldades na produção do óleo de soja epoxidado está no tempo de reação, que pode atingir várias horas dependendo do catalisador utilizado; neste sentido, a epoxidação em reator micro-ondas foi desenvolvida como alternativa para a redução no tempo de reação e no consumo de energia em até 94%. Também foi desenvolvido e aplicado o método de epoxidação com ácido cítrico em substituição ao ácido acético, o que se mostra uma alternativa viável e que traz mais segurança ao processo de epoxidação, reduzindo riscos de superaquecimento e elevação de pressão. Os óleos de soja epoxidados preparados com ácido cítrico e com ácido acético como carregadores de oxigênio foram avaliados por propriedades térmicas e mecânicas, em que se verificou que a aplicação do ácido cítrico não compromete significativamente o desempenho mecânico, além de trazer materiais após a cura com maior hidrofobicidade em relação àquele produzido com ácido acético. Entretanto, o óleo de soja epoxidado, por apresentar uma natureza flexível, tem aplicação limitada em materiais compósitos, especialmente para aplicações em estruturas metálicas e em construção civil. Para enfrentar estas dificuldades, foram propostas duas alternativas: uma de associação com o epóxi comercial de éter diglicidílico de bisfenol A e outra de produção de materiais compósitos à base de derivados de capim elefante e celulose micro-cristalina, tendo sido observado um desempenho mecânico semelhante em ensaios de tração. No processo de crosslink de materiais compósitos preparados com blenda de óleo de soja epoxidado e epóxi comercial, o tempo de cura foi reduzido com a aplicação da cura em micro-ondas, em que se verificou que o grau de cura não foi significativamente afetado. Verificou-se uma redução significativa no consumo de energia e no tempo de cura, trazendo-se praticidade ao processo e redução no custo com equipamentos.

Palavras-chave: Epoxidação, Óleo de Soja Epoxidado, Capim Elefante, Micro-Ondas, Materiais Compósitos.

## ABSTRACT

In this study, epoxidized soybean oil and lignocellulosic materials derived from elephant grass and microcrystalline cellulose are evaluated to produce composite materials from renewable sources. One of the main difficulties in the production of epoxidized soybean oil is the reaction time, which can reach several hours depending on the catalyst used; in this sense, epoxidation in a microwave reactor was developed as an alternative to reduce reaction time and energy consumption by up to 94%. The epoxidation method with citric acid was also developed and applied to replace acetic acid, which is a viable alternative and brings greater security to the epoxidation process, reducing thermal risks. Soybean oil epoxidized with citric acid and acetic acid as oxygen carriers were evaluated for thermal and mechanical properties, in which it was found that the application of citric acid does not significantly affect the mechanical performance, in addition to bringing materials after curing with greater hydrophobicity compared to that produced with acetic acid. However, epoxidized soybean oil, due to its flexible nature, has limited application in composite materials, especially for structural applications. Two alternatives have been proposed to face these difficulties: one of association with the commercial epoxy of bisphenol A diglycidyl ether and the other production of composite materials based on derivatives of elephant grass and microcrystalline cellulose, with similar mechanical performances in tensile tests. In the crosslinking process for composite materials based on a blend of epoxidized soybean oil and commercial epoxy, the curing time was reduced with the application of microwave curing, in which it was found that the degree of curing was not significantly affected. There was a significant reduction in energy consumption and curing time, making the process practical and reducing equipment costs.

Keywords: Epoxidation, Epoxidized Soybean Oil, Elephant Grass, Microwave, Composite Materials

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fórmulas estruturais dos monômeros da lignina.....	26
Figura 2 - Fotografia dos Nanocristais de Celulose obtidos por Voronova e colaboradores (2015), com ampliação de 50000 vezes. ....	31
Figura 3 - Fórmula estrutural do óxido de etileno. ....	57
Figura 4 - Reação de Produção de Ácido Peracético a partir de Ácido Acético e Peróxido de Hidrogênio (SWERN, 1970). ....	64
Figura 5 - Reação de Epoxidação de uma Ligação Dupla. ....	64
Figura 6 - Espectros FTIR para o óleo de soja e para os óleos epoxidados produzidos com diferentes peroxiácidos (AC – Ácido Acético, CA – Ácido Cítrico).....	79
Figura 7 - Espectros FTIR para Óleos de Soja Epoxidados após a cura com anidrido maleico (AC - Ácido Acético; CA - Ácido Cítrico).....	82
Figura 8 - Perfil Cinético para Epoxidação com Ácido Cítrico e Amberlite IR-120 H como catalisador. Condições operacionais: razão INS: CA: HP de 1,0: 0,5: 2,2 e temperatura 80 °C. ....	100
Figura 9 - Perfil Cinético para Epoxidação com Ácido Cítrico sem catalisador externo. Condições operacionais: razão INS: CA: HP de 1,0: 0,5: 2,2 e temperatura 80 °C. ....	101
Figura 10 - Perfil Cinético para Epoxidação com Ácido Cítrico e ácido sulfúrico como catalisador. Condições operacionais: razão INS: CA: HP de 1,0: 0,5: 2,2 e temperatura 80 °C. ....	102
Figura 11 - Teor de Oxigênio Oxirano vs Tempo para Diferentes Condições de Processamento (Resfriamento Forçado com Ar). ....	110
Figura 12 - Fórmula Estrutural do Éter Diglicídico de Bisfenol A (DGEBA). .	117
Figura 13 - Fórmula Estrutural do Óleo de Soja Epoxidado. ....	118
Figura 14 - Fórmula estrutural do endurecedor anidrido metiltetrahidroftálico (MTHPA). ....	118
Figura 15 - Folhas de Capim Elefante (Pennisetum Purpureum Schum) coletadas em Fazenda de Santa Maria de Itabira-MG.....	119
Figura 16 - Desenho de um corpo de prova típico de Ensaio de Tração, adaptado da norma ASTM D-638 (ASTM International, 2014).....	125
Figura 17 - Capim Elefante Submetido a Diferentes Pré-Tratamentos, sendo (a) clorito de sódio acidificado, (b) hipoclorito de sódio com peróxido de hidrogênio e (c) Processo Milox. ....	126
Figura 18 - Curvas TG e DTG para o Capim Elefante Virgem. ....	129
Figura 19 - Curvas TG e DTG para o Capim Elefante com Processo Milox...	130
Figura 20 - Curvas TG e DTG para o Capim Elefante com Clorito de Sódio Acidificado. ....	130
Figura 21 - Curvas TG e DTG para o Capim Elefante Tratado com Hipoclorito de Sódio e Peróxido de Hidrogênio. ....	131
Figura 22 - Análise Termogravimétrica realizada para Nano-Celulose Produzida a Partir de Celulose Micro-Cristalina. ....	133

Figura 23 - Análise Termogravimétrica realizada para Nano-Celulose produzida a partir de Capim Elefante tratado com Hipoclorito de Sódio e Peróxido de Hidrogênio.....	133
Figura 24 - Espectros no Infravermelho Médio obtidos com Acessório DRIFTS para diferentes amostras de capim elefante.....	135
Figura 25 - Cromatograma de Capim Elefante Virgem obtido na análise de monossacarídeos solúveis em ácido trifluoroacético (TFA). ....	137
Figura 26 - Cromatograma de Capim Elefante Tratado com Hipoclorito de Sódio obtido na análise de monossacarídeos solúveis em ácido trifluoroacético (TFA). ....	138
Figura 27 - Curvas de Tensão x Deformação para Compósitos Preparados com Óleo de Soja Epoxidado e Capim Elefante Virgem.....	142
Figura 28 - Curvas de Tensão x Deformação para Compósitos Preparados com Óleo de Soja Epoxidado e Capim Elefante Deslignificado. ....	143
Figura 29 - Curvas TGA para Capim Elefante Submetido a Diferentes Tratamentos e Celulose Micro-cristalina. ....	158
Figura 30 - Curva Tensão x Deformação no Ensaio de Tração para Blenda 50/50 curada a 100 °C por 24 horas.....	160
Figura 31 - Dados de Análise Termogravimétrica para Materiais Compósitos Particulados Preparados com aquecimento convencional.....	167
Figura 32 - Espectros de Infravermelho FTIR para matriz epóxi pura e para o compósito preparado com capim elefante virgem (crosslink em estufa). ....	168
Figura 33 - Dados de Análise Termogravimétrica para Materiais Compósitos Particulados Preparados em Micro-Ondas.....	172
Figura 34 - Dados de Análise Termogravimétrica Comparativa para Epóxi Puro com Cura em Estufa e em Micro-Ondas. ....	173
Figura 35 - Espectros de Infravermelho FTIR para matriz epóxi pura e para o compósito preparado com capim elefante virgem (crosslink em micro-ondas). ....	174

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características Físicas dos Nanocristais (NCC) e Nanofibras (NFC) de Celulose .....	30
Tabela 2 - Propriedades Características dos Nanocristais de Celulose (CNCs), obtidas por Voronova e colaboradores (2015) – adaptado.....	31
Tabela 3 - Composição de Alguns Resíduos Agrícolas e Industriais. ....	33
Tabela 4 – Composição Estrutural do Capim Elefante em Diferentes Trabalhos da Literatura. ....	36
Tabela 5 - Propriedades de Tração obtidas para o Capim Elefante antes e depois de tratamento químico (RAO <i>et al.</i> , 2007) - adaptado. ....	38
Tabela 6 - Quantidades de anidrido maleico utilizadas para a determinação do valor PHR. ....	77
Tabela 7 - Resultados de Eficiência de Epoxidação para os Diferentes Óleos Epoxidados.....	80
Tabela 8 - Viscosidades para o Óleo de Soja e para os Óleos Epoxidados.....	81
Tabela 9 - Resultados de Caracterização para Óleos Epoxidados após a cura com anidrido maleico. ....	83
Tabela 10 - Condições de Reação em uma Base de 50 gramas de Óleo de Soja em Testes para a Epoxidação com Catálise Heterogênea - Aquecimento Convencional.....	93
Tabela 11 - Resultados da Epoxidação Convencional de Óleo de Soja com Ácido Cítrico e Amberlite IR-120 H como catalisador.....	98
Tabela 12 - Resultados Globais para Epoxidação Assistida por Micro-Ondas com Ácido Cítrico, Ácido Sulfúrico e Catálise Homogênea, com resfriamento imediato com água. ....	106
Tabela 13 - Resultados Globais para Epoxidação Assistida por Micro-Ondas com Ácido Cítrico, com Catálise Homogênea, Potência Nominal de 200W e resfriamento com ar por 10 minutos.....	107
Tabela 14 - Resultados globais para epoxidação assistida por micro-ondas com Ácido Acético e Catálise Homogênea, com potência nominal de 200 W e circulação de ar forçada por 10 minutos. ....	108
Tabela 15 - Resultados Globais para Epoxidação Assistida por Micro-Ondas com Ácido Acético e Catálise Heterogênea com Amberlite IR-120, potência nominal de 200 W e resfriamento com ar por 10 minutos. ....	109
Tabela 16 - Avaliação Comparativa com Outros Estudos de Epoxidação Assistida por Micro-Ondas publicados na Literatura. ....	112
Tabela 17 - Dados de Número Kappa para Diferentes Amostras, conforme padrão TAPPI T236.....	127
Tabela 18 - Dados de Luminosidade para Diferentes Amostras .....	128
Tabela 19 - Dados de Análise Termogravimétrica para Diferentes Materiais de Reforço à Base de Capim Elefante. ....	132
Tabela 20 - Dados de Composição da Fração Hemicelulósica para Capim Elefante Virgem, obtidos por Cromatografia Gasosa. ....	137

Tabela 21 - Dados de Composição da Fração Hemicelulósica para Capim Elefante Tratado com Hipoclorito de Sódio, obtidos por Cromatografia Gasosa. ....	139
Tabela 22 - Propriedades Medidas com Ensaio de Tração para Compósitos Tradicionais à Base de Capim Elefante e Óleo de Soja Epoxidado. ....	140
Tabela 23 - Resultado de Ensaio de Tração para Diferentes Composições de Óleo de Soja Epoxidado e resina epóxi Araldite M .....	144
Tabela 24 - Resultado de ensaios de tração para associação de resina epóxi e óleo de soja epoxidado em variados tempos de cura .....	159
Tabela 25 - Resultado de ensaios de compressão para associação de resina epóxi e óleo de soja epoxidado em variados tempos de cura .....	161
Tabela 26 - Dados de Viscosidade para Resinas Epóxi à Base de Óleo Vegetal e Comercial .....	162
Tabela 27 - Temperatura de Transição Vítreas para Diferentes Misturas de Óleo de Soja Epoxidado e Resina Araldite M. ....	163
Tabela 28 - Temperatura de Transição Vítreas para Misturas de Óleo de Soja Epoxidado e Resina Araldite M (50/50) submetidas a diferentes tratamentos térmicos. ....	164
Tabela 29 – Resultados de ensaio de tração para materiais compósitos preparados com blenda de óleo de soja epoxidado e epóxi comercial Araldite M como matriz. Crosslink com aquecimento convencional e adições de 10% massa/massa de material de reforço. ....	165
Tabela 30 - Resultados de Análise Termogravimétrica e de Temperatura de Transição Vítreas para Materiais Compósitos com cura em Estufa Convectiva. ....	166
Tabela 31 – Resultados de ensaio de tração para materiais compósitos preparados com blenda de óleo de soja epoxidado e epóxi comercial Araldite M como matriz. Crosslink em micro-ondas doméstico e adições de 10% massa/massa de material de reforço. ....	169
Tabela 32 - Resultados de Análise Termogravimétrica e de Temperatura de Transição Vítreas para Materiais Compósitos com cura em Micro-Ondas. ....	171

## LISTA DE ABREVIATURAS

AC – ESO – Óleo de Soja Epoxidado Preparado com Ácido Acético

AEW – Peso Equivalente de Anidrido, da sigla em inglês “Anhydride Equivalent Weight”.

CA – ESO – Óleo de Soja Epoxidado Preparado com Ácido Cítrico

CEFET-MG – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais.

CG – Cromatografia Gasosa

CNC – Nanocristais de Celulose

CNF – Nanofibras de Celulose

CNW – Nanowhiskers de Celulose

DRIFTS – Sigla em inglês para “Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy” ou Reflectância Difusa de Infravermelho por Transformada de Fourier.

DRX – Difração de Raios-X

EEW – Peso Equivalente de Epóxi, da sigla em inglês “Epoxide Equivalent Weight”

FTIR – Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier

MTHPA – Sigla em inglês para *Methyltetrahydrophthalic anhydride* ou Anidrido Metil-Tetraidroftálico.

NCC – Nano-celulose

OSE – Óleo de Soja Epoxidado

PE – Polietileno

PP – Polipropileno

PHR – Partes (em massa) por cem partes de resina. Do inglês *parts per hundred resin*.

PUC-MG – Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais.

TAPPI – Sigla em inglês para *Technical Association of the Pulp and Paper Industry* ou “Associação Técnica da Indústria de Polpa e Papel”, em tradução livre.

TFA – Ácido Trifluoroacético, do inglês Trio-Fluoroacetic Acid.

## SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO GERAL .....	20
1. CONTEXTUALIZAÇÃO, RELEVÂNCIA DO TEMA E APRESENTAÇÃO GERAL DO DOCUMENTO .....	20
2. OBJETIVOS .....	21
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	22
<b>CAPÍTULO 1 : REVISÃO DE LITERATURA INTEGRADA SOBRE A POTENCIAL UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS NA PRODUÇÃO DE NANO-COMPÓSITOS À BASE DE CELULOSE: UM ESTUDO DE PRÉ-TRATAMENTOS, FUNCIONALIZAÇÃO E APLICAÇÕES.</b> 23	
1. INTRODUÇÃO .....	23
2. LIGNINA, HEMICELULOSE E CELULOSE .....	25
3. NANOCRISTAIS E NANOFIBRAS DE CELULOSE .....	26
4. A BIOMASSA RESIDUAL LIGNOCELULÓSICA COMO MATÉRIA-PRIMA PARA A PRODUÇÃO DE NANO-CELULOSE .....	32
5. PRÉ-TRATAMENTOS PARA O ISOLAMENTO DA CELULOSE .....	38
5.1. PRÉ-TRATAMENTOS QUÍMICOS .....	38
5.1.1. O PROCESSO ORGANOSOLV .....	39
5.1.2. TRATAMENTO ALCALINO .....	41
5.1.3. BRANQUEAMENTO .....	43
5.1.4. TRATAMENTO ÁCIDO .....	45
5.1.5. LÍQUIDOS IÔNICOS .....	46
5.2. EXPLOSÃO DE VAPOR .....	47
5.3. TRATAMENTO COM MICRO-ONDAS .....	48
6. FUNCIONALIZAÇÃO DA NANO-CELULOSE .....	49
6.1. ACETILAÇÃO DA CELULOSE .....	50
6.2. INCORPORAÇÃO DE GRUPOS FOSFATO .....	51
6.3. ETERIFICAÇÃO .....	52
6.4. INCORPORAÇÃO DE SURFACTANTES .....	52
6.5. OUTROS PROCESSOS .....	53
7.1 COMPÓSITOS DE FIBRAS .....	54
7.2 COMPÓSITOS PARTICULADOS .....	54
7.3 NANOCOMPÓSITOS .....	55

8. NANO-CELULOSE COMO REFORÇO EM MATERIAIS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS .....	55
8.1. EPÓXI .....	56
8.2. PLA .....	59
8.3. POLIPROPILENO .....	61
8.4. POLIETILENO.....	62
8.5. ÓLEOS VEGETAIS EPOXIDADOS .....	63
8.6. OUTRAS MATRIZES .....	66
9. CONCLUSÕES PARCIAIS .....	69
<b>CAPÍTULO 2 : O EFEITO DO TIPO DE PEROXIÁCIDO NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO ANTES E DEPOIS DO PROCESSO DE CURA .....</b>	<b>71</b>
1. INTRODUÇÃO .....	72
2. MATERIAIS E MÉTODOS .....	74
2.1 MATERIAIS .....	74
2.2 PROCESSOS DE EPOXIDAÇÃO .....	74
2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS DE SOJA EPOXIDADOS .....	75
2.4 PROCESSO DE CROSSLINK DOS ÓLEOS EPOXIDADOS.....	76
2.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS APÓS CROSSLINK .....	78
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	78
3.1 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS EPOXIDADOS....	78
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS EPOXIDADOS CURADOS.....	81
4. CONCLUSÕES PARCIAIS .....	84
<b>CAPÍTULO 3 : AVALIAÇÃO COMPARATIVA DE EPOXIDAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA CONVENCIONAL E ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS COM ÁCIDO CÍTRICO E ÁCIDO ACÉTICO, UTILIZANDO CATÁLISES HOMOGÊNEA E HETEROGÊNEA.....</b>	<b>85</b>
1. INTRODUÇÃO .....	86
2. MATERIAIS E MÉTODOS .....	91
2.1. MATERIAIS .....	91
2.2. MÉTODOS .....	91
2.2.1. ROTAS CONVENCIONAIS DE EPOXIDAÇÃO .....	92
2.2.2. EPOXIDAÇÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS .....	94
2.2.3. CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS EPOXIDADOS PRODUZIDOS	

3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	96
3.1.	EPOXIDAÇÃO CONVENCIONAL.....	96
3.1.1.	EPOXIDAÇÃO CONVENCIONAL – CATÁLISE HETEROGÊNEA.....	96
3.1.2.	EPOXIDAÇÃO CONVENCIONAL – SEM CATALISADOR .....	100
3.1.3.	EPOXIDAÇÃO CONVENCIONAL – CATÁLISE HOMOGÊNEA.....	102
3.2.	EPOXIDAÇÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS .....	104
4.	CONCLUSÕES PARCIAIS .....	114
<b>CAPÍTULO 4 : PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS COMPÓSITOS À BASE DE ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO E CAPIM ELEFANTE – AVALIAÇÃO DO EFEITO DE DIFERENTES PRÉ-TRATAMENTOS .....</b>		
<b>115</b>		
1.	INTRODUÇÃO .....	116
2.	MATERIAIS E MÉTODOS .....	117
2.1.	PROCESSO DE CURA DE RESINAS .....	119
2.2.	PRODUÇÃO DE FIBRAS DE CELULOSE.....	120
2.2.1	PRÉ-TRATAMENTOS .....	120
2.2.2	COMPARATIVO ENTRE OS MÉTODOS.....	122
2.3	PREPARAÇÃO DE MATERIAIS COMPÓSITOS PARTICULADOS .....	124
2.4	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DOS MATERIAIS COMPÓSITOS POR ENSAIO DE TRAÇÃO.....	125
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	126
3.1	CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE CELULOSE .....	126
3.2	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DOS MATERIAIS COMPÓSITOS ..	139
3.3	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DE BLENDS DE ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO E EPÓXI COMERCIAL .....	144
4.	CONCLUSÕES PARCIAIS .....	146
<b>CAPÍTULO 5: PRODUÇÃO DE MATERIAIS COMPÓSITOS DE FONTES RENOVÁVEIS A PARTIR DE CAPIM ELEFANTE E BLENDS DE ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO E EPÓXI COMERCIAL ARALDITE M – UMA AVALIAÇÃO COMPARATIVA ENTRE A CURA EM MICRO-ONDAS E CONVENCIONAL EM ESTUFA.....</b>		
<b>148</b>		
1.	INTRODUÇÃO .....	149
2.	MATERIAIS E MÉTODOS .....	150
2.1	PRÉ-TRATAMENTOS DE CAPIM ELEFANTE .....	150
2.2	AVALIAÇÃO DE BLENDS DE EPÓXI COMERCIAL E DE ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO .....	152

2.3	PRODUÇÃO DE MATERIAIS COMPÓSITOS .....	153
2.4	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS COMPÓSITOS .....	155
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	157
3.1	EFEITO DOS DIFERENTES PRÉ-TRATAMENTOS NA ESTABILIDADE TÉRMICA E NA COMPOSIÇÃO DOS MATERIAIS DE REFORÇO.....	157
3.2	PROCESSO DE CURA DE RESINAS E CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E MECÂNICA DE BLENDS.....	158
3.3	EFEITO DA ADIÇÃO DE MATERIAIS DE REFORÇO À MATRIZ EPÓXI – CURA CONVENCIONAL .....	164
4.	CONCLUSÕES PARCIAIS .....	174
	CONCLUSÕES INTEGRADAS .....	176
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	177
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	178

## **CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO GERAL**

### **1. CONTEXTUALIZAÇÃO, RELEVÂNCIA DO TEMA E APRESENTAÇÃO GERAL DO DOCUMENTO**

Os materiais compósitos vêm sendo estudados há um tempo considerável, por apresentarem em geral boas propriedades mecânicas em relação ao seu peso específico. Compósitos tradicionais com fibras de carbono, fibras de vidro e outros têm propriedades excelentes de rigidez, mas compostos de origem sintética têm o inconveniente do possível esgotamento de derivados de petróleo num futuro próximo.

Neste sentido, a busca por materiais alternativos de reforço tem sido contínua. Nanotubos de carbono, grafeno, nano-sílica e outros nanomateriais vêm sendo bastante estudados nos últimos anos (ÁVILA *et al.*, 2015; CHING *et al.*, 2015; PAPAGEORGIOU, KINLOCH e YOUNG, 2017). E as fibras naturais, além de serem mais uma alternativa de material de reforço, são renováveis, de baixo custo e de propriedades mecânicas aceitáveis (PANTHAPULAKKAL, SUHARA e SAIN, 2007). No campo das fibras naturais, a nano-celulose começou a ser estudada em tempos recentes e representa uma melhoria em relação às fibras naturais como fibra de linha, fibra de juta, fibra de coco, entre outras (RAO *et al.*, 2007).

O epóxi é uma matriz amplamente empregada na produção de compósitos, uma vez que tem processamento relativamente simples. Em associação com o óleo de soja epoxidado, pode-se obter uma matriz ambientalmente mais favorável que o epóxi comercial, produzido a partir de derivados de petróleo. Um dos grandes problemas do óleo de soja epoxidado são as propriedades de resistência à tração e rigidez do mesmo relativamente baixas em comparação com o epóxi comercial e outras matrizes (LAGE, 2015; SUZUKI *et al.*, 2016), fazendo-se necessária a adição de uma fibra para a melhoria do desempenho mecânico. Empregando-se fibras naturais, pode-se obter um material compósito, em sua maior parte, de fontes renováveis.

Para a produção de nano-compósitos e compósitos particulados à base de celulose, o capim elefante é uma matéria-prima promissora, posto que possui teor relativamente baixo de lignina e alto teor de celulose, variando entre 41 e 47% (MADAKADZE *et al.*, 2010; OBI REDDY *et al.*, 2014; ROCHA *et al.*, 2017), associados a uma razão de aspecto elevada de fibras do mesmo. Ainda que tais teores de celulose sejam significativamente mais baixos do que outros materiais como fibras de juta, de algodão e de sisal (HAO *et al.*, 2018), o capim elefante foi o escolhido para se trabalhar por ser um material de baixo custo, alta disponibilidade e por ter sido pouco explorado em trabalhos da literatura na produção de materiais compósitos.

Para a remoção de lignina e da fração hemicelulósica, é necessário realizar pré-tratamentos. Entre esses pré-tratamentos, o processo Organosolv vem se destacando por ser uma aplicação do conceito de bio-refinaria, em que os resíduos do processo, tanto a lignina quanto a hemicelulose podem ser recuperados com relativa simplicidade (SARKAR *et al.*, 2012), agregando valor ao processo e minimizando a produção de resíduos. A partir da celulose, um tratamento com hidrólise ácida resulta em nano-celulose com elevado grau de cristalinidade e excelente desempenho mecânico, com módulo de elasticidade chegando a 134 GPa (LEE *et al.*, 2009).

Diante do exposto, este trabalho visa incorporar fibras naturais e nano-celuloses provenientes do capim elefante na matriz epóxi, à base de óleo de soja epoxidado, com o objetivo de desenvolver aplicações estruturais e propiciar um melhor comportamento térmico e mecânico. Este trabalho é apresentado em formato de artigos, com um total de cinco capítulos, sendo cada capítulo referente a um trabalho enviado para publicação.

## **2. OBJETIVOS**

Os objetivos gerais deste trabalho são a produção de um material compósito de desempenho mecânico comparável com materiais sintéticos, incluindo especialmente elevada rigidez e elevada resistência mecânica, usando resinas epóxi à base de óleo de soja epoxidado, com e sem adição de resina

epóxi tradicional, e reforçado com materiais derivados de capim elefante (*Pennisetum Purpureum Schum*).

## **2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Síntese de óleo de soja epoxidado e avaliação comparativa de aquecimento convencional e aquecimento por micro-ondas;
- Síntese de óleo de soja epoxidado com diferentes carregadores de oxigênio pelo método Prileschajew e avaliação de propriedades térmicas e mecânicas;
- Preparação de materiais compósitos à base de óleo de soja epoxidado e estudo de propriedades mecânicas;
- Determinação do melhor percentual de adição de óleo de soja epoxidado de tal forma a não comprometer o desempenho da resina epóxi comercial e manter um percentual elevado de material de fonte renovável sobre a matriz;
- Caracterização mecânica da mistura de resina epóxi comercial e óleo de soja epoxidado utilizando ensaios de tração e compressão;
- Preparação de material compósito particulado de fonte renovável com dispersão eficiente em misturador de alto cisalhamento;
- Caracterização mecânica e térmica do material compósito produzido, com vistas a estabelecer potenciais aplicações.

# **CAPÍTULO 1 : REVISÃO DE LITERATURA INTEGRADA SOBRE A POTENCIAL UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS NA PRODUÇÃO DE NANO-COMPÓSITOS À BASE DE CELULOSE: UM ESTUDO DE PRÉ-TRATAMENTOS, FUNCIONALIZAÇÃO E APLICAÇÕES.**

**RESUMO:** Além de ser uma excelente matéria-prima para a produção de diversos compostos, as biomassas lignocelulósicas são um recurso renovável de alta disponibilidade. A qualidade da nano-celulose (NC) obtida da biomassa é dependente da composição inicial da matéria-prima e dos tratamentos aplicados. A eficácia de diversos tratamentos químicos e mecânicos utilizados na extração de NC foi demonstrada por diversos estudos, mostrando que é possível obter nano-celuloses com propriedades semelhantes de diferentes fontes. A importância de aplicar o processamento correto tem relação direta com a aplicação, uma vez que os demais fatores de recalcitrância podem interferir nas propriedades dos materiais resultantes. A nano-celulose geralmente tem uma natureza hidrofílica, o que não é compatível com alguns dos materiais poliméricos mais usados. Neste sentido, a funcionalização da NC é uma etapa do processamento que pode contornar esse problema, aprimorando e ampliando o leque de aplicações. Neste capítulo de revisão de literatura, demonstra-se o potencial da nano-celulose extraída da biomassa, as etapas de processamento desenvolvidas nos últimos anos e as aplicações resultantes.

## **1. INTRODUÇÃO**

A celulose é a matéria orgânica mais abundante disponível, com o primeiro uso relatado há 5.000 anos (IOELOVICH, 2016). As principais fontes de celulose são as plantas, e a composição varia de acordo com o tipo. Algas e microrganismos também podem ser um local de origem deste composto. Madeira e algodão são as principais matérias-primas utilizadas na extração da celulose para fins comerciais.

Nano-celuloses (NC), que são extraídas da celulose, têm sido um dos materiais renováveis mais notáveis estudados nos últimos anos. O crescente interesse por essas substâncias se deve a uma combinação de características extraordinárias como alta estabilidade térmica, alta resistência química e ótimas propriedades de adsorção. Por esse motivo, as pesquisas sobre a NC têm aumentado exponencialmente em tempos recentes, desde o desenvolvimento de novos métodos de extração e purificação, até a diversidade de aplicações potenciais relatadas.

A sustentabilidade tem sido uma das grandes preocupações da humanidade há bastante tempo, uma vez que o esgotamento dos recursos e o impacto ambiental de algumas questões como a emissão de CO<sub>2</sub>, tornam-se mais evidentes a cada dia. Com relação ao esgotamento de recursos não renováveis, o uso de matérias-primas alternativas é uma solução promissora. Muitos estudos demonstraram a viabilidade da extração da NC de inúmeros resíduos de biomassa (CHINGA-CARRASCO *et al.*, 2019; DEEPA *et al.*, 2015; YU *et al.*, 2021). Dentre eles, resíduos agrícolas, resíduos florestais e subprodutos industriais são os setores com maior potencial de produção da NC.

A chave para o uso bem-sucedido da biomassa na extração da NC é realizar os tratamentos corretos, que dependerão da composição inicial da matéria-prima, principalmente para as ricas em lignina e hemicelulose. Vários tratamentos químicos e mecânicos podem ser realizados, com emprego de ácidos, bases, vapor, micro-ondas, solventes iônicos, entre outros (CAMANI *et al.*, 2020; KESKIN *et al.*, 2019; KIM, LEE e KIM, 2016; NANG AN *et al.*, 2020; SHROTRI, KOBAYASHI e FUKUOKA, 2017; THOMAS *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2017). Por exemplo, pré-tratamentos ácidos são muito eficientes na remoção de hemicelulose (KESKIN *et al.*, 2019), enquanto líquidos iônicos são mais eficientes na remoção de lignina (WANG *et al.*, 2017).

As características apresentadas pelas nano-celuloses abriram inúmeras aplicações promissoras, além do reforço de compósitos como biomateriais (DE LIMA, DE SOUZA e ROSA, 2020). Portanto, nos últimos anos muitas pesquisas têm sido realizadas a respeito da funcionalização da NC, desenvolvimento de processos de purificação e implementação do uso de fontes diversas. Alguns

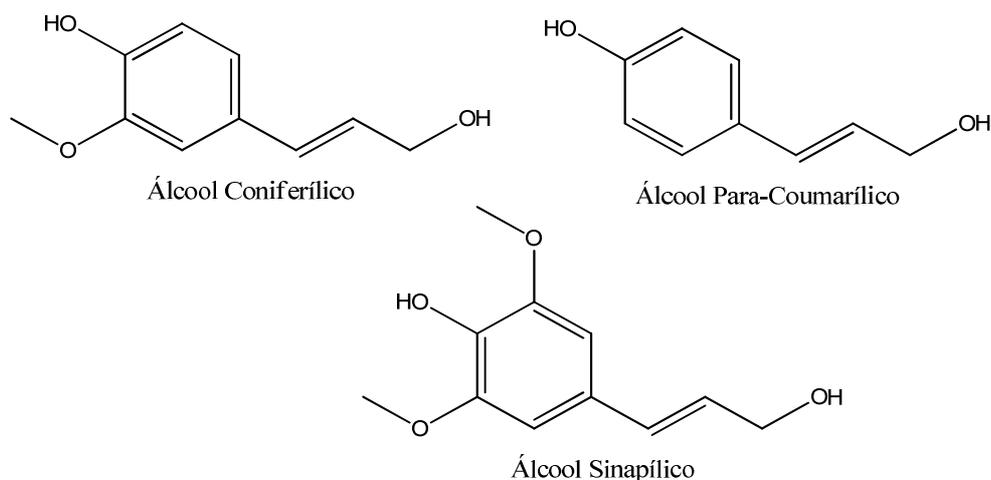
procedimentos usados para outras substâncias podem ser aplicados com sucesso para a NC, como a acetilação (SOUZA DA ROSA *et al.*, 2020), o que aumenta a hidrofobicidade da mesma, tornando-a adequada para aplicação com materiais hidrofóbicos. Para a adição de NC em compósitos poliméricos, uma das questões mais importantes a superar é aumentar a compatibilidade. Materiais altamente compatíveis apresentam uma melhor estabilidade da mistura, o que se reflete nas propriedades do material final como resistência e estabilidade térmica (HUANG *et al.*, 2018; WANG, WANG e SHAO, 2014).

O objetivo deste capítulo é demonstrar o potencial da produção de nano-celulose a partir de resíduos de biomassa lignocelulósica e os procedimentos que podem ser aplicados para extrair e transformar a nano-celulose obtida a partir dessas fontes. Além disso, é discutido o comportamento dessas nano-celuloses de biomassa quando aplicadas em compósitos poliméricos.

## 2. LIGNINA, HEMICELULOSE E CELULOSE

A lignina é um polímero amorfo e polifenólico composto por três monômeros principais: álcool coniferílico, álcool sinapílico e álcool para-coumarílico, cujas estruturas são ilustradas na **Figura 1**. A lignina tem como função primordial dar estruturação e sustentação para fibras celulósicas, além de proteger as fibras de hemicelulose e celulose de ataques químicos e microbiológicos (OLIVEIRA e FRANCA, 2009), efeito denominado recalcitrância da biomassa.

Figura 1 – Fórmulas estruturais dos monômeros da lignina.



A celulose é um homo-polímero composto de (1,4)-D-glicopirranose conectadas através de ligações  $\beta$ -1,4 (OLIVEIRA e FRANCA, 2009). A celulose é o polímero mais abundante na natureza, com uma produção estimada em  $7,5 \times 10^{10}$  toneladas por ano (LAVORATTI; SCIENZA; ZATTERA, 2016). A celulose contém partes amorfas, de baixo grau de polimerização, denominadas celulose beta, e partes cristalinas, com alto grau de polimerização, denominadas celulose alfa. A celulose alfa é a celulose insolúvel em solução de hidróxido de sódio 17,5% (TAPPI T 203 CM-99, 1999).

Já a hemicelulose é um hetero-polímero composto por unidades com 5 ou 6 carbonos, como xilose, glicose, galactose, manose, entre outros monômeros (BAJPAI, 2016).

### 3. NANOCRISTAIS E NANOFIBRAS DE CELULOSE

Dois tipos principais de nano-celulose podem ser obtidos a partir da celulose: as nanofibras de celulose (CNFs) e os nanocristais de celulose (CNCs). Outro tipo de nano-celulose também pode ser produzido por processo bacteriano. No entanto, a nano-celulose bacteriana é produzida principalmente usando sacarídeos como a glicose como fonte de carbono, enquanto o uso direto da biomassa ainda tem algumas questões a serem abordadas (CHEN *et al.*, 2019a; HUERTAS e MATILLA, 2020). Por esse motivo, este capítulo se concentrará apenas nas nano-fibras e nos nano-cristais de celulose.

As principais fontes de celulose são as plantas, com madeira rendendo cerca de 40-50%, plantas de explosão 60-70% e fibras de algodão até 90%. Plantas terrestres geralmente produzem nano-cristais de celulose (CNC) de tamanho menor do que algas ou bactérias. No entanto, os CNCs isolados de plantas terrestres têm maior probabilidade de apresentar impurezas como lignina ou xilanas. A utilização de matéria-prima alternativa para a produção de CNCs e CNFs ainda é muito pequena (TRACHE *et al.*, 2020). No entanto, o esperado aumento da demanda por nano-celuloses no futuro pode diminuir os custos, especialmente com o emprego da biomassa residual como matéria-prima.

A primeira etapa para obter nano-celulose é desintegrar as fibras longitudinais de celulose em fibrilas. O processo de desintegração pode ser realizado por várias técnicas, como trituração (BANDERA *et al.*, 2014; FERRER *et al.*, 2012; PANTHAPULAKKAL e SAIN, 2012; UETANI e YANO, 2011), mistura de alta velocidade (UETANI e YANO, 2011), homogeneização de alta pressão (LEITNER *et al.*, 2007) e ultrassom de alta intensidade (FRONE *et al.*, 2011). A fibrilação é uma etapa essencial para aumentar a transparência e promover melhoria nas propriedades mecânicas da nano-celulose (THOMAS *et al.*, 2018).

As CNFs são comumente obtidas por processamento mecânico. A produção das CNFs a partir da biomassa pode ser realizada por uma combinação de tratamentos mecânicos diferentes, como enzimáticos e químicos. Pré-tratamentos biológicos e enzimáticos geram nano-fibras mais curtas com alta proporção de aspecto. Essa característica é a razão da baixa percolação apresentada por esta nano-celulose, resultando na formação de uma rede contínua superior (VAN DER POL *et al.*, 2015), o que a torna uma excelente candidata para reforço em materiais compósitos.

A presença de hemicelulose na matriz da matéria-prima facilita o processo de fibrilação; no entanto, ela pode reduzir a estabilidade térmica do material. As fibras curtas de celulose são mais adequadas para a produção de CNFs, uma vez que as fibras longas podem ser difíceis de fibrilar. Assim, antes da etapa de homogeneização, é altamente recomendável realizar um pré-tratamento, a fim de facilitar as etapas subsequentes (IOELOVICH, 2016). Os tipos mais comuns de pré-tratamento aplicados são oxidação de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil

(TEMPO), carboximetilação e tratamento enzimático. Alguns pré-tratamentos podem alterar a estrutura cristalina e o tamanho, como a carboximetilação e a desintegração mecânica convencional. Assim, as propriedades fundamentais das CNFs, como forma, grau de fibrilação e morfologia, são dependentes do método de tratamento aplicado (THOMAS *et al.*, 2018).

Os CNCs são preparados por hidrólise ácida das fibras de celulose e geralmente apresentam formato de agulhas com largura de 4 a 50 nm e comprimento de 50 a 500 nm. As fibras de celulose são compostas por regiões cristalinas e amorfas. Nano-cristalitos são elementos de ordem tridimensional localizados em áreas inacessíveis das fibrilas. O reduzido impedimento estérico e os fatores cinéticos favoráveis das regiões amorfas desordenadas das fibrilas de celulose facilitam a reação hidrolítica das ligações glicosídicas, liberando os CNCs (TRACHE *et al.*, 2020).

A modificação da celulose pode alterar a estrutura cristalina. O tratamento com ácidos pode aumentar o grau de cristalinidade, enquanto o tratamento com álcalis o diminui. O processo de hidrólise precisa ser totalmente controlado, caso contrário, a celulose solubilizada na solução ácida pode não ser regenerada. O processo descontrolado pode levar a uma despolimerização ácida, resultando em oligômeros solúveis em água (IOELOVICH, 2016). A concentração de ácido da solução aplicada também pode interferir no tamanho dos nano-cristais. O emprego de baixas concentrações de ácido durante a hidrólise pode levar à formação de agregados grossos. Além disso, quando a concentração da solução ácida é muito baixa, apenas a celulose micro-cristalina é obtida. O ácido usado durante o processo de extração também tem impacto nas propriedades dos nano-cristais. Por exemplo, o ácido sulfúrico pode promover uma substituição de hidroxila por grupos sulfônicos, o que reduz a estabilidade térmica dos CNCs (IOELOVICH, 2016).

A hidrólise da celulose com ácido sulfúrico ainda é o método mais comumente aplicado para obter os nano-cristais de celulose. Embora o ácido sulfúrico diminua a estabilidade térmica dos CNCs, ele promove uma dispersão conveniente da molécula individual em meio aquoso (TRACHE *et al.*, 2020). Atualmente, muitos ácidos inorgânicos e orgânicos têm sido usados para produzir

CNCs (TRACHE, 2017). A mudança no ácido empregado promove diferentes vantagens e desvantagens. A escolha de qual usar depende da importância da característica modificada. Outros ácidos minerais como o ácido clorídrico (HCl) (CEASER e CHIMPHANGO, 2021; MEIRELLES, COSTA e CUNHA, 2020) e ácido bromídrico (HBr) (LEE *et al.*, 2009; SADEGHIFAR *et al.*, 2011) também são empregados na produção dos nanocristais de celulose. Observa-se na literatura um número consideravelmente maior de publicações de hidrólise com ácido sulfúrico para a produção de nano-celulose em relação a outros ácidos, em parte porque a superfície negativamente carregada facilita não só a dispersão em água, mas também em solventes orgânicos como DMSO (dimetilsulfóxido) e DMF (N,N-dimetilformamida) (EICHHORN *et al.*, 2010).

A produção de nanocristais de celulose pela hidrólise com ácido sulfúrico tem sido bastante explorada na literatura, como nos trabalhos de Ceaser e Chimphango (2021) e de Meirelles, Costa e Cunha (2020), e há vantagens em relação ao processo com ácido sulfúrico. Por exemplo, o uso de ácido clorídrico melhorará a estabilidade térmica dos CNCs (GOPI *et al.*, 2019). No entanto, a substituição do da hidroxila por cloro diminui a força de repulsão eletrostática das moléculas que causam aglomeração das nano-partículas, resultando em uma solução menos estável.

Lee e colaboradores (2009) prepararam nano-celulose a partir de celulose micro-cristalina utilizando concentrações de HBr de 1,5 mol/L e 2,5 mol/L. A nano-celulose foi preparada por agitação contínua a 100 °C por 4 horas. A amostra foi lavada diversas vezes para a remoção do ácido residual e ao final foi liofilizada por 48 horas para a obtenção da nano-celulose em pó. Os autores observaram aumento na estabilidade térmica do material devido à remoção de porções amorfas da celulose, com o conseqüente aumento no grau de polimerização. A redução de tamanho foi evidenciada pela microscopia eletrônica de varredura, e as partículas tratadas a 2,5 mol/L de HBr possuem forma de agulha, com diâmetro da ordem de 200 nm e comprimento da ordem de alguns micrômetros.

Diversas combinações de métodos de preparação de nanocristais de celulose foram desenvolvidas, com o objetivo de melhorar os parâmetros de processamento e a qualidade do produto (TRACHE, 2017; TRACHE *et al.*, 2020;

XIE *et al.*, 2018). Essa nova abordagem suprime algumas das deficiências dos métodos. Porém, o scale-up ainda é um problema que não foi superado (MISHRA, KHARKAR e PETHE, 2019).

Embora os CNCs e as CNFs possam apresentar composição semelhante, eles possuem muitas diferenças estruturais (IOELOVICH, 2016), o que determina a aplicação final. Algumas das variações físicas entre os dois tipos de nanocelulose estão resumidas na Tabela 1. A faixa de variação dentro de um mesmo tipo de nanocelulose é altamente influenciada pelos métodos de processamento empregados. Como se pode observar, os nano-cristais possuem um grau de cristalinidade mais elevado, conferindo-lhe um caráter mais robusto. No entanto, a razão de aspecto dos CNCs é baixa quando comparada com as nano-cristais. Esta característica é responsável pelo menor limite mínimo de percolação dos CNCs. Portanto, embora os CNCs sejam mais adequados para aplicações especiais, como cosméticos, as CNFs podem ser aplicadas com sucesso como reforço para materiais compósitos.

Tabela 1 - Características Físicas dos Nanocristais (NCC) e Nanofibras (NFC) de Celulose

<b>Característica</b>	<b>CNC</b>	<b>CNF</b>
Cristalinidade	73-80%	55-65%
Amorficidade	20-27%	35-45%
Grau de Polimerização	150-400	500-2000
Comprimento	100-500 nm	$\geq 10^3$ nm
Razão de Aspecto	10-50	60-100
Limite mínimo para percolação *	0.7-1	1.5-7
(*)		

Como pode ser observado na **Tabela 1**, as propriedades físico-químicas da nanocelulose são sensivelmente diferentes quando se trata de nanofibras ou de nanocristais de celulose. Por exemplo, no trabalho de Voronova e colaboradores (2015), nanocristais de celulose foram produzidos a partir de celulose microcristalina em tratamento de hidrólise com ácido sulfúrico. Foi feita uma caracterização do material produzido com técnicas como Microscopia Eletrônica

de Transmissão, Difração de Raios X (DRX), Dispersão Dinâmica de Luz (DDL). Os resultados obtidos pelos pesquisadores são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades Características dos Nanocristais de Celulose (CNCs), obtidas por Voronova e colaboradores (2015) – adaptado.

Parâmetro	Valores para CNC
Comprimento	200 – 400 nm
Diâmetro	10 – 20 nm
Teor Total de Enxofre (% m/m)	0,65
Grau de Polimerização (***)	80
Percentual de Cristalinidade	83,8
(***) Obtido pela viscosidade da suspensão aquosa de CNC em cadoxeno.	

Na **Figura 2**, é apresentada uma fotografia dos nanocristais de celulose, obtida por Voronova e colaboradores (2015) por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Conforme pode-se observar, a nano-celulose se apresenta na forma de pequenas agulhas, e a razão de aspecto varia de 10 a 40, de acordo com os dados da Tabela 2.

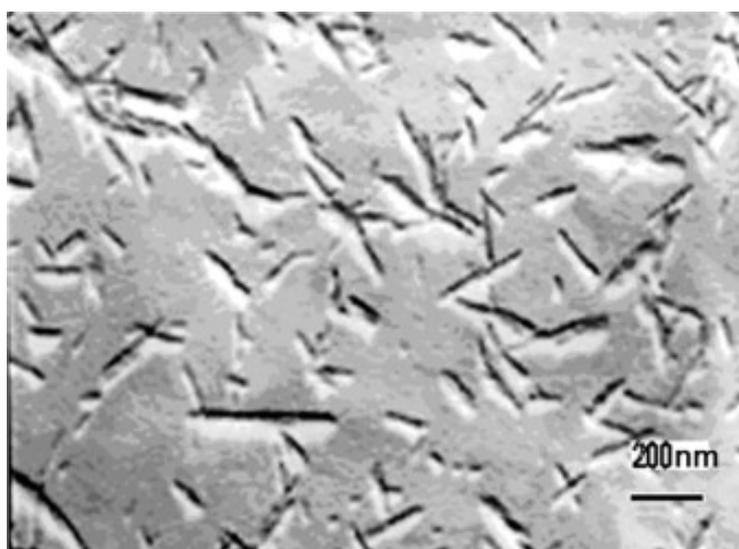


Figura 2 - Fotografia dos Nanocristais de Celulose obtidos por Voronova e colaboradores (2015), com ampliação de 50000 vezes.

#### **4. A BIOMASSA RESIDUAL LIGNOCELULÓSICA COMO MATÉRIA-PRIMA PARA A PRODUÇÃO DE NANO-CELULOSE**

O esgotamento de recursos não renováveis é uma questão que tem sido uma preocupação global há algum tempo, e muitas pesquisas têm se concentrado no estudo de alternativas de matéria-prima (KAMEL *et al.*, 2020; YU *et al.*, 2021). Embora o uso de biomassa renovável supere o problema mencionado antes, dependendo da fonte pode ser polêmico. O uso de culturas alimentares para a produção de materiais não alimentares pode elevar os preços, causando problemas neste setor (DREJER *et al.*, 2020; FEMEENA *et al.*, 2018). Portanto, a utilização de resíduos de biomassa é uma ótima forma de proteger o meio ambiente, e promover o desenvolvimento da região de origem dos resíduos (YU *et al.*, 2021).

O principal componente dos resíduos de biomassa é a celulose (YU *et al.*, 2021). Extrair compostos de alto valor desta fonte é uma maneira benéfica de aumentar o interesse e promover este tipo de material de partida. A nano-celulose (NC) é um material derivado da celulose que vem ganhando grande atenção recentemente, podendo ser preparado a partir de plantas, algas, bactérias e animais (LI *et al.*, 2018). A maioria da nano-celulose comercializada atualmente é produzida a partir de polpa de madeira e algodão (YU *et al.*, 2021).

A viabilidade da produção de nano-celulose a partir de resíduos de biomassa foi confirmada por várias pesquisas (CHINGA-CARRASCO *et al.*, 2019; DEEPA *et al.*, 2015; YU *et al.*, 2021). O passo mais importante para obter uma NC de alta qualidade é aplicar o pré-tratamento correto, a fim de remover compostos não celulósicos como hemicelulose, lignina e outros (RAJINIPRIYA *et al.*, 2018). A lignina e a hemicelulose são os dois principais fatores de recalcitrância, que podem interferir na qualidade e nas propriedades da nano-celulose extraída. A quantidade de celulose, hemicelulose e lignina em alguns resíduos industriais e agrícolas pode ser observada na Tabela 3. Fibras de algodão, cânhamo e fibras de bambu são alguns dos resíduos com maior teor de celulose, sendo as principais fontes para a extração de nano-celulose.

Tabela 3 - Composição de Alguns Resíduos Agrícolas e Industriais.

<b>Matéria-Prima</b>	<b>Hemicelulose %</b>	<b>Lignina %</b>	<b>Celulose %</b>	<b>Outros Componentes</b>	<b>Referência</b>
Bagaço de Cana-de-Açúcar	27-32	19-24	32-44	4,5-9	(KARP <i>et al.</i> , 2013)
Bambu	12,5	10,1	73,8	3,5	(HAO <i>et al.</i> , 2018)
Cânhamo	17,9-22,4	3,7-5,7	70-74	1,9-8,4	(MOHANTY <i>et al.</i> , 2005)
Casca de Arroz	19	19,5	45	11,5	(MARTÍ-FERRER <i>et al.</i> , 2006)
Fibra de Juta	12	11,8	64,4	11,8	(HAO <i>et al.</i> , 2018)
Fibras de Algodão	5,7	-	82,7	11,6	(HAO <i>et al.</i> , 2018)
Fibras de Sisal	12	9,9	65,8	12,3	(HAO <i>et al.</i> , 2018)
Madeira de Lei	12-40	14-34	31,64	0,1-7,7	(HAO <i>et al.</i> , 2018)
Palha de Trigo	23-24	16-25	28-39	12-33	(MULLEN <i>et al.</i> , 2015)
Papel Reciclado de Resíduo Municipal	12,5 - 15	13,1 – 17,3	53,4 – 65,6	7 – 14,3	(HIETALA <i>et al.</i> , 2018)
Pinha	27,2	22,1	43,8	5,6	(RAMBABU <i>et al.</i> , 2016)
Sabugo de Milho Branqueado	-	25,8	63,5	4,8	(LIU, CHAO <i>et al.</i> , 2016)

As principais propriedades da nano-celulose, como morfologia, cristalinidade, estabilidade térmica e rendimento, são afetadas pelo tipo de material de partida e pelas metodologias de processamento aplicadas. A remoção de pectinas, hemicelulose e lignina costuma promover aumento da estabilidade térmica, uma vez que esses compostos se degradam em temperaturas mais baixas. No entanto, para fibras de coco a estabilidade térmica diminuiu após um pré-tratamento quando comparada com amostras não tratadas (DEEPA *et al.*, 2015). Esse fato foi atribuído à alta resistência do complexo lignina-celulose, presente nas fibras não tratadas, que eram mais estáveis que a celulose pura.

Embora alguns resíduos agrícolas tenham composição inicial distinta, após o processamento, a nano-celulose gerada pode apresentar características semelhantes. A NC extraída dos resíduos de algodão e resíduos de papel industrial apresentaram características físico-químicas semelhantes, como estabilidade e composição térmica (DE SOUZA, BARBOSA e ROSA, 2020). Os pesquisadores atribuíram essas semelhanças à etapa de hidrólise efetiva, que poderia quebrar as regiões amorfas, apesar das diferenças de composição das matérias-primas iniciais.

Resíduos de quatro setores principais têm demonstrado potencial para produção de NC: resíduos florestais, resíduos agrícolas, algas e subprodutos industriais. No setor florestal, durante o processamento da madeira, muitos resíduos são gerados, como serragem, aparas e restos de compensados. Para a extração da NC desses resíduos, é necessário realizar um pré-tratamento para a retirada da lignina e da hemicelulose. A madeira macia apresenta maior quantidade de lignina, sendo mais recalcitrante que alguns outros materiais (LEE, HAMID e ZAIN, 2014). Nano-cristais de celulose (CNCs) extraídos de resíduos de perfilagem após um tratamento alcalino, de branqueamento e hidrólise, resultam em um material com elevada razão de aspecto e cristalinidade (MORIANA, VILAPLANA e EK, 2016).

Os resíduos agrícolas celulósicos têm composição semelhante aos resíduos florestais. No entanto, eles geralmente têm maior teor de lignina e menor teor de celulose. Os métodos físicos, químicos, biológicos e uma combinação desses métodos de extração podem ser aplicados para produzir a NC a partir de

resíduos agrícolas. No entanto, para obter compostos de maior qualidade, uma abordagem combinada é recomendada (YU *et al.*, 2021). Por exemplo, a NC extraída de resíduos de banana apresentou alta razão de aspecto, alta área superficial específica e também demonstrou boa compatibilidade com células humanas (TRACHE *et al.*, 2020). O branqueamento e os pré-tratamentos com hidróxido de sódio (NaOH) de resíduos cítricos podem aumentar o teor de celulose em mais de quatro vezes, enquanto o tratamento químico-enzimático pode levar a aumentos de até cinco vezes (MARIÑO *et al.*, 2015).

A hidrólise enzimática gerou nano-fibras de celulose com aumento de 7% no rendimento e 13% na cristalinidade. O branqueamento e os pré-tratamentos com NaOH também foram estudados para a extração de NC de cascas de nozes (ZHENG *et al.*, 2019a). Foi verificado um aumento do teor de celulose em cerca de duas vezes com o branqueamento e três vezes com o tratamento com NaOH. Porém, as nano-fibras produzidas apresentavam morfologia irregular devido a irregularidades da matéria-prima, o que poderia interferir na aplicação.

Tratamento alcalino, branqueamento, hidrólise ácida e ultrassom foram usados para produzir CNFs e CNCs a partir do resíduo do bagaço da cana-de-açúcar (SLAVUTSKY e BERTUZZI, 2014). Esses tratamentos combinados geraram cristais com estrutura semelhante a uma matriz polimérica sintética. Oxidação ultrassônica e com o composto TEMPO foram usados para obter nano-fibras de coco residual (WU *et al.*, 2019). As fibras foram produzidas com 56,3% de cristalinidade, 2 a 10nm de diâmetro, 150 a 350nm de comprimento, e demonstraram boa estabilidade térmica quando aplicadas em matriz de álcool polivinílico.

#### **4.1. MATÉRIA-PRIMA: CAPIM ELEFANTE**

O capim elefante é a principal matéria-prima utilizada neste trabalho de tese. Por este motivo, o capim elefante é tratado separadamente nesta seção. Na Tabela 4, apresenta-se a composição estrutural do capim elefante de acordo com diferentes trabalhos publicados na literatura. Pode-se observar que o capim elefante possui um teor relativamente baixo de lignina e um alto teor de celulose, tornando-o um bom candidato para a produção de fibras de celulose.

Comparando-se os teores de lignina, hemicelulose e celulose com os dos materiais apresentados na **Tabela 3**, é possível observar que os teores estão muito próximos de materiais amplamente utilizados na produção de celulose e de materiais compósitos particulados, incluindo bagaço de cana-de-açúcar, casca de arroz, palha de trigo e pinha, tornando-o um material adequado para emprego na produção de materiais compósitos.

Tabela 4 – Composição Estrutural do Capim Elefante em Diferentes Trabalhos da Literatura.

Celulose %	Hemicelulose %	Lignina Klason %	Referência
41,00	27,07	10,07	(ROCHA <i>et al.</i> , 2017)
45,66	33,67	20,60	(OBI REDDY <i>et al.</i> , 2014)
47,10	29,70	17,70	(MADAKADZE <i>et al.</i> , 2010)
66,59 (***)		26,72 (***)	(LEE <i>et al.</i> , 2010)
(***) Lignina Klason e Lignina Ácida. Os autores apresentaram a composição em holocelulose, isto é, celulose mais hemicelulose.			

Diversos trabalhos sobre capim elefante são encontrados na literatura, com diferentes aplicações. Lee *et. al.* (2010) realizaram a pirólise do capim elefante para a produção de bio-óleo, mostrando que o bio-óleo produzido possui composição vasta de compostos oxigenados e nitrogenados.

Madakadze e colaboradores (2010) estudaram o potencial do capim elefante na produção de papel e celulose, utilizando o processo Kraft. Além de possuir um elevado teor de celulose, conforme apresentado na Tabela 4, a maior parte dessa celulose é de celulose cristalina, sendo 45,6% de celulose alfa e 1,5%

de celulose beta, ou celulose amorfa. O capim elefante utilizado possui comprimento de 0,75 mm e diâmetro 15,14  $\mu\text{m}$ , resultando numa razão de aspecto de 50.

Rocha e colaboradores (2017) estudaram as variantes de capim elefante *Cameroon* e *Napier* para a produção de combustível. As diferenças na composição foram bastante sutis, e o poder calorífico do material de grupo Cameroon é maior considerando hectare plantado, com 440 MJ/ha versus 382,5 MJ/ha para o grupo Napier. A razão entre altura e diâmetro para as fibras de Napier encontrada pelos autores foi superior, com 208 contra 164 do grupo Cameroon.

O comprimento da fibra exerce um papel preponderante nas propriedades mecânicas de tração e flexão. Liu et. al. (2006) compararam fibras de linho de comprimentos 3,6 mm e 0,5 mm, obtendo um aumento no módulo de elasticidade de 93% e um aumento no módulo de flexão de 142%. Neste sentido, fibras longas como a de capim elefante tendem a ser um excelente material de reforço, ainda pouco explorado na literatura.

Rao e colaboradores (2007) estudaram as propriedades mecânicas do capim elefante extraído mecanicamente e tratado quimicamente com hidróxido de sódio. As propriedades obtidas pelos autores são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Propriedades de Tração obtidas para o Capim Elefante antes e depois de tratamento químico (RAO *et al.*, 2007) - adaptado.

Material	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	Resistência à Tração (MPa)	Módulo de Young (GPa)	% de Alongamento de Ruptura
Capim Elefante Virgem	881	185,0	7,40	2,5
Capim Elefante Tratado	1077	292,3	10,44	2,8
Fibra de Juta (**)	–	331 – 414	28,43	2,56
Fibra de Bambu (**)	–	615 – 862	35,45	4,11
Fibra de Coco (Branca) (**)	–	185 – 237	3,97	38,74
(**) – Resultados obtidos por Biswas et al. (2013)				

Conforme é possível verificar pela análise da Tabela 5, o capim elefante possui propriedades de resistência à tração da mesma ordem de grandeza em relação às fibras naturais mais utilizadas comercialmente, o que é um indicativo de seu grande potencial para aplicação em compósitos.

## 5. PRÉ-TRATAMENTOS PARA O ISOLAMENTO DA CELULOSE

### 5.1. PRÉ-TRATAMENTOS QUÍMICOS

As fibras naturais apresentam um caráter hidrofílico que contrasta com o caráter hidrofóbico das matrizes poliméricas, o que dificulta a adesão à superfície,

resultando em uma transferência ineficiente de tensões da matriz para a fibra. Para isso, tratamentos superficiais são necessários para melhorar a adesão das fibras (SILVA, 2019b). Segundo Kim e Netravali (2010), características como resistência e rigidez das fibras naturais dependem do teor de celulose presente, sendo necessária a remoção da lignina e da hemicelulose. Os tratamentos químicos podem ser considerados um processo de purificação, a fim de obter celulose pura, removendo a lignina, hemicelulose, pectinas e ceras presentes na parede celular das fibras (SILVA, 2018).

#### 5.1.1. O PROCESSO ORGANOSOLV

O processo de pré-tratamento Organosolv é aplicado no fracionamento da fração lignocelulósica da biomassa (KARGARZADEH *et al.*, 2017a). Neste método, a hemicelulose e a lignina são dissolvidas utilizando parâmetros controlados com o uso de solventes orgânicos, e após o processo obtém-se uma celulose de pureza relativamente alta. Solventes com baixas temperaturas de ebulição como os álcoois e acetona são frequentemente empregados, devido ao baixo custo e fácil recuperação. Os processos Organosolv também são efetivos na remoção de outras impurezas presentes na fibra, como ácidos graxos, álcoois, ésteres graxos, esteróides, compostos fenólicos e glicosídeos, e têm como vantagem o maior aproveitamento das diferentes frações da biomassa, como a lignina e a hemicelulose, de maneira simples, sem a necessidade de se queimar o licor negro (SARKAR *et al.*, 2012). Embora o processo possa envolver alguns solventes tóxicos, eles podem ser frequentemente recuperados e este pré-tratamento permite uma recuperação de lignina de qualidade superior em comparação com outros tratamentos (FLORIAN *et al.*, 2019). Como desvantagem, os processos Organosolv requerem um tempo do tratamento relativamente alto para a produção de celulose de alta pureza (LI, YANG e SUN, 2016). Neste sentido, vem sendo reportadas na literatura novas combinações de solventes em condições mais brandas (ZHANG, 2020).

Mueller, Weder e Foster (2014) usaram uma mistura de álcool etílico e tolueno (1: 2 v/v) em um extrator Soxhlet para a remoção de extraíveis do pseudo-caule de banana, usando uma proporção de sólido para solvente de 11,25 mg/mL

em um período de 24 horas. O teor de extraíveis do material foi reduzido de 9,9% para 1,1% e não houve efeito nas frações de lignina, hemicelulose e cinzas, conforme esperado.

O processo Milox é um tipo de processo Organosolv que emprega ácido peroxifórmico produzido *in situ* na deslignificação da biomassa (DAPIA *et al.*, 2000; LIGERO, VEJA e VILLAVERDE, 2010). Jahan e colaboradores (2011) deslignificaram a fibra de juta utilizando o processo Milox com ácido fórmico 90% e 4% de peróxido de hidrogênio numa temperatura de 80 °C, durante 2 horas. Os autores obtiveram remoção de 86% de lignina e de aproximadamente 50% da fração hemicelulósica utilizando apenas um tratamento. A lignina foi recuperada por concentração do licor negro seguida por precipitação com adição de água (5 vezes o volume de licor negro concentrado). O monossacarídeo extraído em maior quantidade no licor negro foi a xilose.

Um trabalho utilizou o tratamento Milox como uma das etapas para a extração de nanofibrilas a partir de cachos vazios de frutas de dendê, para serem aplicadas como reforço de biofoam (AGO, FERRER e ROJAS, 2016). No mesmo estudo, os autores também testaram dois outros tratamentos à base de NaOH aquoso e antraquinona, e um processo Formosolv. Todos os biofoams produzidos com incorporação de CNF mostraram um aumento no módulo de Young e no limite de escoamento, com uma diminuição da hidrofiliabilidade devido à presença de lignina residual.

Uma combinação de ácido peroxifórmico e peroxiacético em banho-maria foi utilizada como pré-tratamento, para remoção de hemicelulose e lignina de palha de trigo e fibras de kenaf, a fim de produzir nanofibras de celulose (NURUDDIN *et al.*, 2016). Os tratamentos químicos foram capazes de remover materiais amorfos da parte interna da fibra, resultando na redução do diâmetro das fibrilas. A cristalinidade das amostras tratadas aumentou de 55-60% para 77-78%, com a obtenção de uma maior estabilidade térmica. Outro trabalho recente aplicou pré-tratamento com ácido fórmico / peroxifórmico para remoção de hemicelulose, junto com outros tratamentos químicos, para extrair nano-celulose de resíduos agrícolas vietnamitas (NANG AN *et al.*, 2020). O pré-tratamento ácido

eliminou parcialmente a hemicelulose e a lignina, aumentando a cristalinidade e a estabilidade térmica.

### 5.1.2. TRATAMENTO ALCALINO

O tratamento alcalino de mercerização é um dos pré-tratamentos mais antigos e utilizados para o isolamento da celulose. Os álcalis atuam removendo as frações de lignina e hemicelulose por dissolução e quebra das ligações de hemicelulose e éster de lignina. Além de atuar na purificação da celulose, as bases promovem alterações na porosidade, cristalinidade e área superficial (KIM, LEE e KIM, 2016). Barreto et. al. (BARRETO *et al.*, 2011) afirmam que o tratamento alcalino depende de variáveis como temperatura, tempo de tratamento, concentração e a quantidade de reagentes aos quais as fibras são expostas. Os resultados afetam diretamente as propriedades térmicas e mecânicas, a biodegradabilidade e a aderência entre a matriz e as fibras (FAULSTICH DE PAIVA e FROLLINI, 2006).

A celulose cristalina líquida (LC) foi usada como matéria-prima no estudo de Kim e Netravali (2013). Os pesquisadores aplicaram um tratamento com imersão em hidróxido de potássio (KOH) 2 mol/L por 2 horas à temperatura ambiente, com tensão de 1 kg por kg de celulose líquida. Verificou-se que o módulo de Young e a resistência à tração aumentaram em comparação com as fibras controle de LC em até 33% e 18%, respectivamente, o que se deve em parte a um aumento na cristalinidade da celulose após o tratamento. Kim e Netravali (2010) também estudaram a mercerização de fibras de sisal com hidróxido de sódio, descobrindo que a tensão de fratura e o módulo de Young podem ser significativamente melhorados em comparação com as fibras de sisal de controle, especialmente quando a tensão é aplicada no tratamento. A tensão de fratura aumentou de 20% para cerca de 35% dependendo da tensão aplicada e o Módulo de Young aumentou até 110% em comparação com as fibras de sisal de controle, o que pode ser atribuído a um aumento no teor de celulose.

Pseudocaule de bananeira foi utilizado na produção de nano-cristais de celulose no estudo de Mueller e colaboradores (MUELLER, WEDER e FOSTER, 2014), no qual foi aplicado tratamento alcalino com NaOH 2% mol/mol, com

proporção de solvente de 10 mg/mL. Os pesquisadores descobriram que um tratamento à temperatura de 80 °C por 2 horas resultou em uma redução significativa no teor de lignina, de extraíveis, de cinza de sílica e na fração de hemicelulose em comparação com o material obtido após extração Soxhlet. Pseudocaule de bananeira foi utilizado como precursor na produção de etanol lignocelulósico no estudo de Gonçalves Filho e colaboradores (FILHO *et al.*, 2013). Neste estudo, um tratamento com hidróxido de sódio diluído foi aplicado para melhorar a capacidade de fermentação do material, e os autores relataram que esse comportamento foi imputado à diminuição da cristalinidade da celulose. No entanto, os autores não realizaram um teste para confirmar essa afirmativa.

Barlianti e colaboradores (2015) estudaram o pré-tratamento alcalino para resíduos de óleo de palma lignocelulósico, nomeadamente cacho de frutas vazio (EFB, *empty fruit bunches*, na sigla em inglês) e folhas de óleo de palma (OPF). As matérias-primas foram imersas em soluções de hidróxido de sódio na proporção de 5 mL por grama de matéria-prima, a uma temperatura de 150 °C e pressão de 4 kgf/cm<sup>2</sup>. As concentrações das soluções de NaOH foram 4%, 8% e 10%. Os autores concluíram que quanto maior a concentração de NaOH, maior foi a remoção de lignina e hemicelulose. Para os EFB, a remoção de lignina variou de 26% a 47% e a remoção de hemicelulose variou de 28% a 68%; para as OPF, a remoção de lignina variou de 27% a 38% e a remoção de hemicelulose variou de 10% a 42%. Como o objetivo principal do estudo era realizar a hidrólise enzimática após o tratamento, uma redução do índice de cristalinidade era desejável. As reduções máximas obtidas foram de 21% para os EFB e de 17% para as OPF.

Rodrigues e colaboradores (2018) trataram o endocarpo de buriti com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluído seguido de hidrólise com NaOH, este com o objetivo de se remover a lignina presente no material. A temperatura variou de 30 °C a 80 °C, a concentração de NaOH variou de 2% a 12% e o tempo variou de 12h a 48h, utilizando uma razão sólido-líquido de 10%. A condição ótima foi temperatura de 80 °C, concentração de NaOH 12% e tempo de 48 horas, em que 64% da lignina foi removida em comparação às fibras brutas não tratadas e 83% da lignina foi removida em comparação às fibras tratadas com ácido, com apenas 4% de lignina

nas fibras tratadas ao final. Os autores também apresentaram um ajuste polinomial para calcular a porcentagem de remoção de lignina em função da concentração de NaOH e da temperatura. O tratamento ácido foi realizado para remoção da fração de hemicelulose. A condição otimizada com 15% de relação sólido / líquido, utilizando 8% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e tempo de 40 minutos resultou na remoção de 88% da fração de hemicelulose.

Carvalho, Queiroz e Colodette (2016) estudaram pré-tratamentos alcalinos com diferentes concentrações de NaOH aquoso, especificamente 5%, 10% e 15% m/m. Os pré-tratamentos foram aplicados em eucalipto, bagaço de cana e palha de cana-de-açúcar, como uma primeira etapa na produção de etanol lignocelulósico. Os pesquisadores constataram que os pré-tratamentos foram mais eficientes na remoção de lignina e hemicelulose para a palha, em que 99% da lignina e 66% da fração hemicelulósica foram removidos com solução de NaOH 15%, utilizando 7 litros de licor por quilo de biomassa (seca), uma temperatura de 175 °C e um tempo total de tratamento de 105 minutos. Por outro lado, a madeira de eucalipto foi a mais resistente à deslignificação, tendo sido verificada a remoção de lignina de no máximo 51%. O estudo também mostra que o tratamento é eficaz na saponificação dos grupos acetil da hemicelulose, porém parte da glicose é removida, ainda que em menor proporção do que a lignina e a hemicelulose.

### 5.1.3. BRANQUEAMENTO

Após os processos de pré-tratamento ou de polpação de celulose, o processo de branqueamento é geralmente aplicado, com o objetivo de se obter celulose de alta pureza com a cor clara (CHEN *et al.*, 2019b). Este processo remove lignina, hemicelulose e outras impurezas depositadas nas micro-fibrilas, eliminando também os materiais mais termicamente estáveis (ABRAHAM *et al.*, 2011). A cristalinidade e o polimorfismo das fibras celulósicas tratadas não são alterados após o processo (KARGARZADEH *et al.*, 2017a) e os agentes mais comumente empregados neste processo são o ozônio e o dióxido de cloro (KARGARZADEH *et al.*, 2017a).

O tratamento com clorito de sódio acidificado resulta na despolimerização irreversível da lignina, a partir da formação de espécies reativas como o ânion clorito ( $\text{ClO}_2^-$ ) e o ânion cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) (YUE *et al.*, 2015), ainda que promova uma pequena despolimerização da celulose.

O tratamento com hipoclorito de sódio, em condições de pH variando de 7 a 9 resulta na oxidação da lignina por ação das espécies  $\text{NaClO}$  e  $\text{HClO}$  presentes na mistura, com pequena perda de celulose e hemicelulose, da ordem de 10 a 20% (DAVID e FORNASIER, 1986). Nesta faixa, a remoção de lignina é da ordem de 70 a 80% com a utilização de uma solução 0,5 mol/L de  $\text{NaClO}$ .

O trabalho de Lee, Chung e Day (2009) utilizou a associação de peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio em pH igual a 8 para tratamento de bagaço de cana-de-açúcar. No tratamento de melhor resultado, foram removidos 64% da lignina e até 84% da fração hemicelulósica, mas com possível despolimerização parcial da celulose. Os autores reportam que em pH igual a 8, há formação de ânions reativos, como o clorato ( $\text{ClO}_3^-$ ) e o ânion hipoclorito ( $\text{ClO}^-$ ), que removem seletivamente a lignina por oxidação.

O peróxido de hidrogênio atua na superfície da fibra com os radicais livres reagindo com as hidroxilas presentes nas fibras naturais, além de reduzir a tendência de absorção de umidade das fibras naturais. Além disso, com a retirada da lignina e da hemicelulose, há um aumento na área superficial, o que resulta em melhor adesão com a matriz polimérica (SILVA, 2019a).

Silva (2018) adicionou 30g de fibras do pseudo-caule de bananeira pré-tratada pelo tratamento alcalino em 2L de água deionizada. A essa solução foram adicionados 25g de clorito de sódio ( $\text{NaClO}_2$ ) e 10ml de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), mantendo-se a temperatura a  $70^\circ\text{C}$  por 1 hora, sob agitação mecânica constante. A cada 60 minutos, foram adicionados clorito de sódio e ácido acético nas proporções citadas acima, totalizando 5 horas de reação. Por fim, a solução foi filtrada e as fibras foram lavadas com água destilada até atingir o pH neutro. Após análise de Espectroscopia no Infravermelho, foi possível notar uma redução na intensidade das bandas características da lignina e da hemicelulose e um aumento na banda da celulose.

Silva (2019b), realizou o processo de branqueamento com as fibras de buriti com as fibras previamente tratadas em meio alcalino. A fibra foi colocada em contato com uma solução de peróxido de hidrogênio a 11% (v/v) sob agitação vigorosa por 120 min e em temperatura ambiente. O sistema permaneceu em repouso por 24 horas e a seguir as fibras foram filtradas a vácuo, lavadas com água destilada até pH neutro e, por fim, secas a 60°C em estufa de circulação de ar. Avaliando a morfologia das fibras, mudanças notáveis foram feitas, como a retirada parcial da camada de impurezas e ceras, formando uma superfície lisa e enrugada com cavidades, resultando em fibrilas mais expostas, o que facilita a adesão entre fibra e matriz em materiais compósitos.

Do Nascimento e Rezende (2016) branquearam fibras de capim elefante após tratamento alcalino. Para isso, foi utilizada uma solução 1:1 de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 24% e hidróxido de sódio (NaOH) 4%, sob agitação mecânica por 2 horas, a 60°C, por dois ciclos. Como resultado, o teor de celulose aumentou para 74,1%, enquanto o teor de lignina e hemicelulose foi reduzido para 9,9% e 12,9%, respectivamente.

Taflick (2017), realizou a etapa de branqueamento da casca de acácia em duas etapas. No primeiro, a polpa foi tratada com solução 25:1 de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2% e TAED (tetra-acetil-etilenodiamina) 0,2%, sob agitação constante, em banho-maria, a 48°C por 12 horas e pH ajustado para 12. Para o segundo branqueamento, a polpa do primeiro branqueamento foi tratada com uma solução de ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH) 80% e ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) 70%, por 30 minutos, a 120°C. A partir da análise do espectro no infravermelho, foi possível avaliar que a lignina e a hemicelulose foram completamente removidas após o segundo branqueamento.

#### 5.1.4. TRATAMENTO ÁCIDO

O pré-tratamento ácido aplicado na biomassa tem objetivos semelhantes aos outros pré-tratamentos, a saber, aumentar a disponibilidade e o teor de celulose por meio da remoção de compostos indesejados, diminuindo também a demanda de energia do isolamento mecânico (THOMAS *et al.*, 2018). Uma grande variedade de ácidos pode ser aplicada neste processo, como sulfúrico, clorídrico, nítrico, fosfórico, acético, maleico e outros. Este processo apresenta

melhor remoção da hemicelulose do que dos demais componentes, pois é capaz de hidrolisar a hemicelulose, que se transforma em monômeros, facilitando a remoção desta (KESKIN *et al.*, 2019). O uso de soluções ácidas diluídas é comumente preferido, uma vez que não requer materiais especiais para o processo, ou uma etapa de recuperação.

Um estudo recente mostrou o efeito de diferentes pré-tratamentos nas mudanças estruturais da biomassa da palha do trigo (ZHENG *et al.*, 2018). Soluções de ácido sulfúrico a 2% e 4% foram testadas a 121 °C. Os pesquisadores obtiveram uma alta remoção de hemicelulose, com valor remanescente de 2,4% quando aplicada uma solução ácida de concentração 4%. O pré-tratamento alcalino apresentou degradação da hemicelulose e da celulose, embora tenha sido mais eficiente na remoção da lignina. O pré-tratamento com água quente não demonstrou grande eficiência a 121 °C, e, quando foi aplicada uma temperatura mais elevada (175 °C), observou-se extensa degradação dos compostos.

Purkait *et al.* (2011) prepararam celulose nanoestruturada a partir de casca de sesame. Após tratamentos de deslignificação e remoção de fração hemicelulósica, ácido sulfúrico 35% foi empregado, com agitação constante a 50 °C por 3 horas. A suspensão foi lavada diversas vezes e centrifugada para a remoção do ácido, sendo na sequência homogeneizada a 2000 rpm e colocada em um sonicador de ponteira por 2 horas. O rendimento da hidrólise ácida foi de 20%, tomando-se como base a biomassa pré-tratada. Foi obtida uma nanocelulose com tamanho de partícula da ordem de 30 a 120 nm, com alto grau de cristalinidade. Os autores também reportaram que o tratamento com ácido sulfúrico 35% resultou em partículas de celulose mais macias que as obtidas com tratamento com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 64%, que é o tratamento mais comum na literatura.

#### 5.1.5. LÍQUIDOS IÔNICOS

Líquidos iônicos são solventes seletivos usados para dissolver lignina e hemicelulose, sem alterar estrutura nativa desta, o que facilita a recuperação desses componentes para uso posterior (BADIEI *et al.*, 2014). Os solventes usados neste processo geralmente possuem baixa pressão de vapor, ajudando a

diminuir os custos de recuperação. Além disso, os mesmos não liberam gases tóxicos ou explosivos quando utilizados (DONG *et al.*, 2014). Alguns líquidos iônicos demonstraram boa eficiência em romper as ligações de hidrogênio presentes na biomassa e são capazes de interagir com frações aromáticas da lignina (WANG *et al.*, 2017). Embora o uso de líquidos iônicos tenha se mostrado um método eficiente, alguns estudos comprovaram que ele pode apresentar alguns efeitos inibitórios sobre a atividade enzimática (FUNAZUKURI e OZAWA, 2019).

Estudos sobre a remoção de lignina por pré-tratamento com líquido iônico mostraram uma remoção de 29% da palha de triticale usando acetato de 1-etil-3-metilimidazol a 150 °C por 1,5h (FU, MAZZA e TAMAKI, 2010), 30% de remoção da palha de leguminosa usando Cloreto de 1-butil-3-metilimidazol ([Bmim]Cl) a 150 °C por 2h (WEI *et al.*, 2012) e 44% do rendimento de lignina de talos de milho usando a 125 °C por 1h (LI *et al.*, 2009). Outro estudo utilizou piridina (0,3 mol) e ácido clorídrico (0,3 mol) para produzir líquido iônico [Hpy]Cl a fim de tratar a farinha de bambu (WANG *et al.*, 2017). A 100 °C e com 30 minutos, este processo foi capaz de remover 51,7% de lignina, com a celulose remanescente da deslignificação não tendo a estrutura cristalina afetada.

## **5.2. EXPLOSÃO DE VAPOR**

A explosão de vapor é um tratamento térmico que consiste em manter as amostras, que estão em contato com alguma solução básica, a altas temperaturas em contato com o vapor de água sob pressão, por tempo suficiente para expor as fibras de celulose (CHINGA-CARRASCO *et al.*, 2019), utilizando um autoclave.

Silva (2019a) avaliou o tratamento em autoclave com cascas de café moídas submersas em uma solução de hidróxido de sódio 5% a uma temperatura de 121°C e pressão 2 atm durante 30 minutos. Foi notória a alteração da coloração das cascas de marrom para amarelo e branco e o aumento de brilho, como resultado da remoção dos componentes não celulósicos da fibra. Os resultados evidenciam o aumento de celulose e a diminuição de hemicelulose e lignina na fibra, resultando em uma composição final de 61,01% de celulose,

25,55% de hemicelulose e 9,55% de lignina total. Ademais, a morfologia sofreu alteração, tornando-se rugosa e praticamente sem material particulado.

Taflick (2017) realizou estudos da casca de acácia em autoclave com uma solução 5% de hidróxido de sódio (NaOH), a 121 °C, por 30 minutos. Analisando a morfologia da polpa, foi notório pela coloração que parte da lignina e hemicelulose foram removidos, mas não o suficiente para a purificação da celulose, tendo em vista uma coloração final amarelada.

### **5.3. TRATAMENTO COM MICRO-ONDAS**

As micro-ondas atuam sobre as moléculas de água, promovendo um intenso movimento rotacional, gerando aquecimento por atrito. A importância desse pré-tratamento se deve principalmente à facilidade de obtenção de altas temperaturas em poucos segundos e aquecimento uniforme (PERRONE, 2015).

Camani e colaboradores (2020) realizaram uma avaliação comparativa de pré-tratamentos químicos por micro-ondas e aquecimento convencional para resíduos de eucalipto em um processo de duas etapas: mercerização com uma solução de 2,5 mol/L de NaOH seguida de branqueamento com 32% (v/v) solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Após a aplicação do processo assistido por micro-ondas, a diferença na deslignificação e na remoção da fração hemicelulósica foi notável. Após o processo completo sem micro-ondas, os autores encontraram a seguinte composição: 72,7% de celulose, 19% de lignina, 6,5% de hemicelulose e 1,1% de extrativos. Na condição otimizada do processo auxiliado por micro-ondas, os autores encontraram 88,5% de celulose, 4,8% de lignina, 1,1% de hemicelulose e 2,6% de extrativos.

Chen e colaboradores (2012) estudaram o pré-tratamento por micro-ondas com ácido sulfúrico diluído para o bagaço de cana-de-açúcar. Foram utilizadas concentrações de ácido sulfúrico de 0 a 0,02 mol/L, com temperatura de 180 °C, potência de micro-ondas de 900 W e tempo de tratamento de 30 minutos. Os pesquisadores demonstraram que, mesmo com água destilada, a concentração de hemicelulose foi reduzida de cerca de 30% para cerca de 10%. Quanto maior a concentração do ácido, mais intensa foi a degradação da hemicelulose, com

liberação em xilose e furfural. Quando a concentração de ácido foi superior a 0,015 mol/L, também a celulose cristalina sofreu degradação.

Li e Xu (2013) estudaram o pré-tratamento de palha de milho usando um reator de micro-ondas e uma solução de cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) a 62,5% massa/massa. Os autores provaram que o pré-tratamento remove até 90% da fração de hemicelulose, dissolvendo-a e degradando-a. Em uma fração insolúvel em água, foi obtida uma mistura de basicamente celulose e lignina, com praticamente toda a lignina preservada. Os autores também encontraram aumento da cristalinidade da celulose com o tratamento e aumento da área superficial específica. Conforme relatado pelos pesquisadores, a lignina poderia ser separada da celulose para outras aplicações em um conceito de bio-refinaria.

## 6. FUNCIONALIZAÇÃO DA NANO-CELULOSE

Quando comparada a outros polímeros, a celulose possui alta cristalinidade tornando-se insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos tradicionais, resultando em uma redução significativa das aplicações dela na forma *in natura*. A nano-celulose pode ser dissolvida em alguns solventes, entre eles os líquidos iônicos e os complexos inorgânicos aquosos (como cupro-etileno diamina e hidróxido de cupramônio) ou determinados solventes orgânicos como DMSO e DMF (HEINZE e KOSCHELLA, 2005), estes que são de elevada toxicidade.

São vários os métodos de dispersão de nanopartículas de celulose nas matrizes de compósitos. Um dos mais utilizados é o casting, ou dispersão com solvente, sendo a água o mais utilizado (PEREIRA *et al.*, 2014; VORONOVA *et al.*, 2015; XU *et al.*, 2013), especialmente com matrizes hidrofílicas como o PVA.

Para outras matrizes, a dispersão é facilitada com auxílio de um surfactante (ÁVILA *et al.*, 2015). Uma alternativa empregada é a modificação química da celulose para torná-la hidrofóbica e assim aumentar a compatibilidade com matrizes como epóxi, PMMA, PLA e outras, como será discutido na seção 3.5.4 a seguir.

Diante da dificuldade de solubilização da celulose, uma alternativa viável para aumentar aplicabilidade desta é a produção de derivados celulósicos, como

acetato de celulose, etilcelulose, metilcelulose, carboximetilcelulose, entre outros, através de modificações químicas. Esses derivados apresentam um aumento na solubilidade em água e na maioria dos solventes orgânicos tradicionais.

### **6.1. ACETILAÇÃO DA CELULOSE**

A acetilação é uma reação de esterificação que modifica a estrutura de uma substância, para a celulose o nível de acetilação é dependente das micro e macro morfologias das fibras iniciais (SOUZA DA ROSA *et al.*, 2020). Substâncias acetiladas apresentam aumento na hidrofobicidade, visto que os grupos hidroxila são reduzidos, responsáveis pelas ligações de hidrogênio.

Zhang e colaboradores (2008) modificaram a celulose micro-cristalina com anidrido acético em um reator mecanoquímico, utilizando uma razão mássica de celulose para anidrido acético de 4:1. A moagem prévia da celulose resulta em quebra das ligações de hidrogênio inter e intramoleculares, liberando os grupos hidroxila e facilitando a reação com o anidrido acético. Os autores desenvolveram um compósito de borracha natural e celulose não-modificada e celulose modificada, com adições de 30, 60, 90 e 120 PHR. Com adição de 30 PHR de celulose modificada, os autores obtiveram resistência à tração de 14,5 MPa, em comparação com 8,9 MPa da celulose não-modificada, além de promover um aumento no percentual de alongação para 930%. Maiores adições tanto de celulose não-modificada quanto de celulose modificada resultaram em piora nas propriedades mecânicas devido à aglomeração da celulose, conforme mencionado pelos autores.

Brum *et al.* (2012) utilizaram a palha de feijão para produzir um material hidrofóbico, o acetato de celulose, a ser avaliado como absorvedor de óleo. Para a obtenção da celulose, a holocelulose foi primeiro extraída e colocada em contato com uma solução de KOH 24% (m/v) sob agitação constante por 15 horas à temperatura ambiente. O resíduo resultante foi tratado com ácido acético. Para a preparação do acetato de celulose, a celulose foi colocada em frasco de fundo redondo em contato com 200 ml de anidrido acético e os catalisadores piridina (PY) e n-bromossuccinimida (NBS), ambos com 99% de pureza, por 2 horas, às 120°C. Observou-se que o ganho de massa foi menor no catalisador PY do que

no NBS, com valor de 10,6 para o primeiro e 15,8 para o segundo. A formação de acetato de celulose foi comprovada por bandas de acetato de celulose e de picos do grupo éster no espectro de infravermelho.

Cerqueira et al. (2010) estudou a acetilação do bagaço da cana-de-açúcar. Primeiramente, foi obtido o triacetato de celulose (TAC) com a mistura do bagaço purificado e 25 ml de ácido acético em agitação por 30 minutos. A esta solução foi adicionada uma solução composta por 0,08mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 32mL de anidrido acético, a qual permaneceu sob agitação por 25 minutos, finalmente em repouso por 14 horas a 28°C. Para produzir diacetato de celulose (DAC), uma variação da metodologia TAC foi usada. Antes de adicionar água para interromper a reação, 10mL de ácido, 10mL de água e 0,75mL de ácido sulfúrico foram adicionados lentamente ao meio reacional. O grau de substituição encontrado foi de 2,60 para DAC e 2,88 para TAC.

## **6.2. INCORPORAÇÃO DE GRUPOS FOSFATO**

A incorporação de grupos fosfatos altera de forma significativa as propriedades físico-químicas da celulose, visto que o biopolímero passa a apresentar características do grupo fosfato. A celulose fosfatada, pode ser utilizada como biopolímero no tratamento de doenças relacionadas ao transporte de íons de cálcio e também como retardador de chamas na indústria têxtil (SILVA, 2019b).

Metodologias como a reação do fosfato com os grupos das hidroxilas livres nas posições C2, C3 ou C6 da celulose e o deslocamento de um grupo éster ou éter presente na celulose vem sendo desenvolvidas, e o ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) é o principal precursor de fosfato utilizado nas reações de fosforilação da celulose (DA SILVA, 2019a).

Da Silva (2019) modificou a celulose com a adição de ureia a um sistema contendo celulose micro-cristalina, ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) e tripolifosfato de sódio (STPP). A celulose fosfatada (CP) mostrou-se como um pó insolúvel em água. Notou-se que a quantidade de carbono na CP diminuiu em 13% e houve um aumento de 3,63% de oxigênio. Este último demonstra a presença dos grupos

fosfatos na superfície da CP, uma vez que as hidroxilas são substituídas pelos grupos fosfatos.

### **6.3. ETERIFICAÇÃO**

Os éteres celulósicos são obtidos a partir da alquilação da celulose. O polímero formado tem a capacidade de alterar a reologia de soluções e formulações à base de água. Podem modificar a viscosidade, estabilizar suspensões, aumentar a retenção de água, lubrificar, gelificar e formar filmes. Logo, eles são utilizados em muitos processos industriais, como nas indústrias de alimentos, farmacêutica, tintas, cerâmicas, recuperação de petróleo, produção de argamassas, dentre outros (VIEIRA, 2012).

A reação de eterificação da celulose ocorre em meio alcalino e usualmente os agentes esterificantes são haletos ou sulfatos de alquila (VIEIRA, 2012). Vieira (VIEIRA, 2012) sintetizou metilcelulose a partir do bagaço da cana-de-açúcar usando sulfato de dimetila, acetona como solvente e uma solução de hidróxido de sódio 50% m/V. A interação com o NaOH é uma etapa importante para o processo, uma vez que permite que as cadeias de polissacarídeo sofram um rearranjo, tornando as hidroxilas da celulose mais acessíveis aos reagentes de síntese. A amostra apresentou grau de substituição de 2,07 e baixa solubilidade em água. Ao avaliar a amostra pela espectroscopia no infravermelho, foi possível identificar a diminuição da banda da hidroxila da celulose e a presença de grupos de éter, confirmando a reação de metilação. (VIEIRA, 2012), ainda, sintetizou metilcelulose utilizando iodometano e o bagaço da cana-de-açúcar.

### **6.4. INCORPORAÇÃO DE SURFACTANTES**

Os surfactantes são agentes que atuam superficialmente, consistindo em uma parte não polar hidrofóbica e uma parte polar e hidrofílica. São classificadas de acordo com a polaridade que as moléculas têm em função da parte hidrofílica, definida pelo tipo de carga que a parte polar adquire ao se dissociar em meio aquoso (ALWADANI e FATEHI, 2018).

Camani e colaboradores (2020), realizaram estudos comparativos com a nano-cristais de celulose modificados superficialmente com três tipos de

surfactantes: catiônico, aniônico e não iônico e por graftização com polímero (PEG). Foram avaliadas três diferentes concentrações, com intuito de determinar a eficiência de cada tipo de modificação. Para tanto, resíduos de eucalipto passaram pelo processo de mercerização, seguidas pelo branqueamento e os nano-cristais de celulose foram isolados a partir da hidrólise ácida. A modificação superficial dos nano-cristais obtidos foi realizada com brometo de cetiltrimetilamônio (surfactante catiônico), SURFOM WG 8168 (surfactante aniônico) e com um copolímero de bloco (surfactante não iônico) e polietilenoglicol. As modificações ocorreram sob agitação em meio aquoso por 24 horas nas proporções de 1%, 3% e 5% (m/m), com posterior secagem do material obtido. Os pesquisadores concluíram que a adição de 3% foi a mais eficaz na estabilização dos CNC, visto que a mistura final apresentou o menor potencial zeta. Após análise termogravimétrica, verificou-se que a adição de surfactantes afetou temperatura máxima de degradação ( $T_{max}$ ), que foi reduzida após adição de CS e GA, o que indica, conforme os autores, aumento de área superficial dos materiais.

## 6.5. OUTROS PROCESSOS

Além dos processos mencionados nas seções 6.1 a 6.4, também são encontrados estudos na literatura de processos de silanização e incorporação de grupos metacrilato.

Banerjee e colaboradores (2014) promoveram modificação das nano-fibras de celulose utilizando metil metacrilato, em agitação constante a 50 °C por 2 horas, utilizando 7 mL de metil-metacrilato por grama de fibras, com o objetivo de melhorar a dispersão na matriz de polimetilmetacrilato (PMMA). Utilizando uma técnica de polimerização *in situ*, os autores verificaram um aumento da temperatura de transição vítrea de 107 para 126 °C, além de melhorar a estabilidade térmica e aumentar o módulo de Young de 39% em comparação com o PMMA puro, efeitos atribuídos a uma dispersão melhorada entre matriz e fibra.

Lu, Askeland e Drzal (2008) realizaram modificação das microfibras de celulose para a dispersão em epóxi usando 3 reagentes, a saber: 3-aminopropiltriétoxissilano (APS), 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPS) e titanato. O

método de casting com acetona foi empregado na preparação dos compósitos. A modificação química com titanato foi a mais efetiva, ao elevar o ângulo de contato de água dos filmes de 15° para 110 °. Todos os tratamentos resultaram em aumento no módulo de armazenamento à temperatura ambiente dos filmes em relação ao epóxi puro, entretanto, não houve diferença estatística entre eles. Foi observado também uma redução na temperatura de transição vítrea, e redução da intensidade do pico  $\tan \delta$ , o que seria um indicativo de melhor dispersão e adesão interfacial, de acordo com os autores.

## **7. MATERIAIS COMPÓSITOS**

Os materiais compósitos possuem dois componentes principais: uma matriz ou resina, fase contínua, e um material de reforço, que pode ser uma fibra ou uma partícula (CALLISTER JR, 2007). Materiais compósitos são preparados com propósitos diversos, entre eles melhoria de propriedades mecânicas de resistência à tração, compressão e flexão, e algumas vezes redução de custos, como é o caso do concreto.

### **7.1 COMPÓSITOS DE FIBRAS**

Em compósitos de fibras, os principais materiais de reforço são as fibras sintéticas, como fibra de carbono e fibra de vidro, ou as fibras naturais, como fibra de linho, juta e várias outras.

Jabbar e colaboradores (2017) prepararam uma estrutura de compósito com fibra de juta e resina epóxi. Os pesquisadores revestiram a fibra com nano-celulose e estudaram o desempenho mecânico. Foi verificado pelos autores aumento no módulo de flexão, no módulo de elasticidade, na resistência à flexão e na resistência à tração com as adições de nano-celulose. No estudo desenvolvido, a matéria-prima para a nano-celulose foram restos de fibra de juta, e o tratamento químico foi realizado em três etapas: hidróxido de sódio, seguido por hipoclorito de sódio diluído e por bissulfato de sódio.

### **7.2 COMPÓSITOS PARTICULADOS**

Em compósitos particulados, tem-se essencialmente partículas de pequenos tamanhos para reforçar uma dada matriz. Os exemplos mais comuns

são o concreto, em que a brita e a areia reforçam a matriz de cimento (CALLISTER JR, 2007). Nesta classificação, podemos incluir também os resíduos agrícolas como material de reforço, estando entre os mais comuns a palha de trigo e a serragem de madeira.

Panthapulakkal e Sain (2007) estudaram o efeito nas propriedades térmicas e mecânicas em polietileno de alta densidade da adição de quatro materiais particulados: palha de trigo, caule de milho, sabugo de milho e serragem de madeira, com e sem o uso de um compatibilizante. Foi verificado pelos autores que houve melhoria na resistência à tração e à flexão em comparação com o polímero puro, sendo os melhores resultados obtidos para o compósito polietileno – palha de trigo. Os compósitos foram preparados com o auxílio de uma extrusora, sendo 65 gramas de reforço para 35 de polímero. Os melhores resultados para a palha de trigo foram atribuídos a uma superfície mais hidrofóbica que os demais materiais de reforço, promovendo melhor adesão entre as partículas e o polímero.

### **7.3 NANOCOMPÓSITOS**

Os nano-compósitos representam uma grande melhoria de desempenho em relação aos compósitos tradicionais, por seus materiais de reforço possuírem maiores razões de aspecto, alto módulo de elasticidade, alta dureza, alta estabilidade térmica e reduzida permeabilidade, entre outras propriedades, utilizando pequenas adições de nanopartículas (ZARE, 2016). Nano-compósitos com grafeno e nanotubos de carbono exibem também propriedades como condutividade térmica, resultando em compósitos multifuncionais (ÁVILA *et al.*, 2015; PAPAGEORGIU, KINLOCH e YOUNG, 2017). Materiais de reforço incluem não só grafeno e nanotubos de carbono, mas também nano-sílica (CHING *et al.*, 2015), nano-celulose (CHING *et al.*, 2015), nanopartículas de metais, entre outros.

## **8. NANO-CELULOSE COMO REFORÇO EM MATERIAIS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS**

Alta rigidez e resistência foram as características fornecidas por NC que chamaram a atenção para o uso desta substância como reforço composto

(FLORIAN *et al.*, 2019). Por exemplo, a incorporação de nano-celulose em uma matriz polimérica pode aumentar a resistência à tração, devido às fortes interações intermoleculares entre os componentes, o que também diminui a elasticidade do material (TRACHE *et al.*, 2020). Em comparação com outros tipos de *nano-fillers*, como negro de fumo, nanoclay ou óxidos de não alumínio, os CNC apresentam menor impacto ambiental e riscos à saúde (NG *et al.*, 2017).

As boas propriedades resultantes da adição de nano-celulose aos compósitos dependem da obtenção de uma dispersão boa e estável (FOSTER *et al.*, 2018). A alta hidrofiliabilidade da nano-celulose torna difícil a dispersão da mesma em meios hidrofóbicos, o que é o caso da maioria dos materiais poliméricos. Para solucionar este problema, a modificação adequada da superfície dos componentes, adição de compatibilizantes e o método grafting tem se mostrado viáveis para a produção de nano-compósitos de qualidade com a nano-celulose. Nesta seção, faz-se uma breve discussão sobre alguns dos polímeros mais aplicados para compósitos com nano-celulose, os métodos de produção aplicados e os resultados.

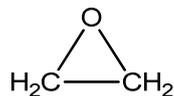
## **8.1. EPÓXI**

O sucesso da aplicação da nano-celulose em epóxi depende do alcance de um bom nível de homogeneização. Portanto, várias técnicas têm sido estudadas para a produção de compósitos epóxi reforçados com nano-celulose, tais como tratamentos químicos, emprego de diferentes solventes dispersantes, entre outros (KARGARZADEH *et al.*, 2017b).

As resinas epóxi figuram entre os mais importantes materiais termofixos que são extremamente utilizados para aplicações estruturais em materiais compósitos por oferecer uma combinação única de propriedades como alta resistência, baixa contração, ótima adesão a diferentes substratos, isolamento elétrico, boa resistência química e a solventes em geral, baixo custo e baixa toxicidade (BOYLE, MARTIN e NEUNER, 2001).

O principal componente das resinas epóxi é o anel oxirano (ou anel epóxido), sendo o epóxido mais simples o óxido de etileno, cuja estrutura é apresentada na Figura 3.

Figura 3 - Fórmula estrutural do óxido de etileno.



Tais resinas epóxi formam compostos sólidos por reações de abertura de epóxido com endurecedores, que incluem aminas, amidas, anidridos ácidos, imidazóis, compostos de trifluoreto de boro (BF<sub>3</sub>), fenóis, mercaptanas e óxidos de metais. Os mais utilizados industrialmente são as aminas e as amidas, em que o processo de cura é realizado à temperatura ambiente (AUGUSTSSON, 2004). Uma das grandes dificuldades para aplicação das resinas epóxi comerciais é a baixa tenacidade da mesma (MIYAGAWA *et al.*, 2006) e as adições de óleos vegetais epoxidados têm sido uma boa alternativa para aumentar a resistência ao impacto das resinas derivadas de fontes de petróleo (MIYAGAWA *et al.*, 2004; SAHOO, MOHANTY e NAYAK, 2015; WANG *et al.*, 2014).

Embora todos os tipos de nano-celulose (NC) possam ser aplicados como reforço para compósitos epóxi, para CNF uma atenção especial é necessária, uma vez que este tipo de nano-celulose tem tendência a formar géis quando usado em baixas concentrações (KUO *et al.*, 2017).

O emprego de alta carga de nano-celulose em compósito com epóxi resulta em material “mais verde” em comparação com polímeros bio-derivados (HERVY *et al.*, 2015). As excelentes propriedades mecânicas da nano-celulose fazem deste material o segundo derivado de celulose mais aplicado como reforço de epóxi (NEVES *et al.*, 2021).

Um estudo usou três agentes de acoplamento distintos para modificar a superfície de nano-fibras de celulose de hidrofílico para hidrofóbico, sem alterar a estrutura cristalina (LU, ASKELAND e DRZAL, 2008). A adição de 5% de CNF tratado com 3-aminopropiltriétoxissilano foi capaz de aumentar o módulo de armazenamento na fase vítrea e na fase borracha do compósito. Outro estudo

demonstrou que a adição de 3,5% em peso de CNC tratado com anidrido dodecenil succínico aumentou a resistência à tração, a deformação na ruptura e o módulo de Young de um compósito epóxi (WANG, WANG e SHAO, 2014).

A celulose nanofibrilada extraída de polpa comercial passou por uma impregnação porosa úmida com uma mistura de acetona / epóxi / amina e foi aplicada para melhorar o desempenho mecânico do compósito epóxi (ANSARI *et al.*, 2014). A celulose nanofibrilada tratada proporciona uma melhora na rigidez, resistência e Tg, preservando a ductilidade e diminuindo a absorção de umidade. Além disso, o material de reforço também foi capaz de aumentar o grau de cura do epóxi durante a cura, devido à alta área superficial específica das nanofibras.

Em outro trabalho, o uso de nano-cristais de tunicina em compósito de epóxi aumentou o módulo de armazenamento e a temperatura de transição vítrea do material (XU *et al.*, 2013). A adição de 15% em peso de nano-cristais aumentou o módulo de armazenamento em 100% e a Tg em 75,5 °C. A resistência à tração também foi aumentada, devido à boa adesão superficial dos componentes.

As nano-fibras de celulose extraídas da fibra de banana foram estudadas como reforço para compósitos epóxi (PANDURANGAN e KANNY, 2020). As CNFs apresentaram boa dispersão na matriz, contribuindo para melhorar a resistência à tração, propriedades mecânicas dinâmicas e alongamento, dependendo da quantidade aplicada. As CNFs também auxiliam no processo de cura, atuando como agente catalisador. No mesmo estudo, também foi apontado que uma alta carga de CNFs de banana poderia reduzir a absorção de água do compósito.

A influência das nano-fibras de bambu branco tratadas com agente de acoplamento de silano em compósitos epóxi foi avaliada por um estudo recente (VU *et al.*, 2017). Os resultados mostraram um aumento na resistência à tração e na resistência à flexão, além de um aumento na estabilidade térmica do compósito em relação à matriz pura. A adição de 0,3% foi capaz de aumentar a tenacidade à fratura ( $k_{1c}$ ) em cerca de 22,2%. Essa melhora foi correlacionada

com a rugosidade da superfície, que poderia dificultar a deformação e propagação de trincas.

Os epóxis de base biológica são um material emergente que foi desenvolvido para substituir o epóxi à base de petróleo. Porém, a rigidez e resistência mecânica inferiores desses materiais em relação ao epóxi comercial ainda são um obstáculo para o uso dos óleos epoxidados em aplicações de alto desempenho. Um estudo demonstrou que o epóxi de base biológica pode ser usado em uma pequena porcentagem para melhorar as propriedades de um compósito epóxi híbrido (KUO *et al.*, 2017). A adição de material de base biológica promoveu melhor capacidade de penetração e compatibilidade com a nanocelulose, elevando a tenacidade do compósito, enquanto a adição de nanocelulose aumentou a estabilidade do produto final.

## **8.2. PLA**

O ácido polilático (PLA) é um dos materiais biodegradáveis mais proeminentes, apresentando algumas propriedades comparáveis aos polímeros de base petroquímica, a um custo competitivo (PERRONE, 2015). No entanto, a alta fragilidade e o baixo grau de tenacidade podem ser um retrocesso para algumas aplicações. A melhoria de algumas características quando a nanocelulose é incorporada em matrizes poliméricas tem sido amplamente reportada na literatura (OMRAN *et al.*, 2021; TRACHE *et al.*, 2020), o que também pode ser aplicado ao PLA. No entanto, devido à pouca compatibilidade entre a NC e o PLA, uma ampla gama de tratamentos tem sido estudada, a fim de superar esses problemas.

A sililação e acetilação de superfície em nanocristais de celulose foram as modificações mais implementadas aplicadas para melhorar a dispersão em PLA (VATANSEVER, ARSLAN e NOFAR, 2019). Os CNCs preparados com amido, extraído de milho ceroso com alto teor de amilopectina, foram aplicados em um compósito à base de PLA e as propriedades mecânicas dos materiais resultantes foram avaliadas (TAKKALKAR, GRIFFIN e KAO, 2019). Os CNCs tratados apresentaram boa dispersão na matriz, devido ao aumento da hidrofobicidade após a acetilação, aumentando a interação entre os componentes. Os nano-

compósitos apresentaram uma melhoria nas propriedades de tração, com diminuição na permeabilidade ao oxigênio, mesmo com adições relativamente baixas de material de reforço. Em outro estudo, uma sililação parcial de superfície em CNC foi empregada para preparar um nano-compósito de PLA utilizando o método casting. O tratamento foi capaz de evitar a aglomeração do material de reforço, resultando em melhoria no módulo de elasticidade e na resistência mecânica (PEI, ZHOU e BERGLUND, 2010).

Dois tipos diferentes de aditivos alquílicos foram introduzidos nas nanofibras de celulose por um estudo recente (IMMONEN, LAHTINEN e PERE, 2017), a fim de aumentar a compatibilidade com a matriz de PLA. As CNFs tratadas foram capazes de melhorar a dispersão e a resistência à tração. Outro estudo aplicou ácido esteárico em nano-celulose de resíduo de mandioca para aumentar a hidrofobicidade e, conseqüentemente, a dispersibilidade da mesma em filmes de PLA (HUANG *et al.*, 2018). A adição de 1% de nano-celulose modificada aos filmes de PLA foi capaz de melhorar a resistência à tração e o módulo de elasticidade, devido ao emaranhamento da cadeia molecular e à formação de uma rede estável co-cristalizada.

O uso de surfactantes ou compatibilizantes também é uma abordagem utilizada na produção de compósitos compostos reforçados com CNCs na matriz de PLA. Por exemplo, a polaridade da superfície dos CNCs sulfatados foi modificada usando arginato láurico, que formou uma monocamada hidrofóbica (CHI e CATCHMARK, 2017). O aumento da hidrofobicidade dos CNCs tratados resultou em melhor dispersão na matriz de PLA, aumentando também a cristalinidade, módulo de armazenamento, temperatura de transição vítrea e módulo de elasticidade.

Nanopartículas extraídas da cinza da casca do amendoim foram aplicadas como reforço de um compósito de PLA para produzir um material biodegradável, onde o polietilenoglicol foi usado como compatibilizante (USMAN, MOMOHJIMOH e GIMBA, 2016). Os resultados demonstraram uma alta adesão dos componentes da microestrutura, o que foi responsável pela melhora de 168% na resistência à tração com adição de 20% em massa de nanopartículas.

Nanofibras de fibra de juta residual foram obtidas por um processo de moagem úmida de alta energia e foram aplicadas como reforço para filmes compósitos de PLA (BAHETI *et al.*, 2014). A técnica de processamento utilizada para obter nanofibras resultou em um material com superfície rugosa ativada e alto teor de celulose, resultando na melhora de algumas propriedades mecânicas do filme compósito.

### **8.3. POLIPROPILENO**

O polipropileno (PP) é um polímero hidrofóbico que apresenta boa resistência ao impacto e pode ser utilizado para diversos fins (KARGARZADEH; *et al.*, 2017b). A alta hidrofobicidade deste polímero causa uma compatibilidade pobre com a hidrofílica nano-celulose. Portanto, os tratamentos de modificação de superfície são sempre uma etapa importante do processamento, a fim de obter um compósito PP + NC adequado. Por esse motivo, muitas pesquisas foram realizadas para obter uma mistura homogênea e melhorar a propriedade do composto (NEVES *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2018).

Um estudo demonstrou o efeito de dois tratamentos em whiskers de nano-celulose (CNW), e os resultados quando o material tratado foi adicionado a um compósito de polipropileno (ZHANG *et al.*, 2018). Primeiro, os nano-whiskers foram reagidos com alcanos bromados, seguido por uma adição de elastômero de poliolefina. Os CNW modificados foram capazes de melhorar a cristalinidade do polipropileno por meio de um efeito de nucleação heterogêneo, além de melhorar a compatibilidade. O efeito de transferência interfacial entre o PP e os CNW tratados resulta em um efeito sinérgico, que aumenta a resistência e a tenacidade.

Uma modificação enzimática da nano-celulose foi recentemente estudada, onde se constatou que esse tratamento promoveu mudanças na morfologia e no comportamento de nucleação das estruturas cristalinas (ZIELIŃSKA *et al.*, 2021). Uma maior atividade de formação de camada cristalina foi alcançada nos compósitos, como resultado da hidrólise induzida por *Trichoderma reesei*, que também foi responsável por alterações nas formas polimórficas do PP. A nano-celulose modificada foi adicionada a uma matriz de PP, resultando em um aumento de resistência e alongamento na ruptura.

Uma melhoria de compatibilidade entre polipropileno e nano-celulose, com a implementação de três agentes de acoplamento diferentes, foi avaliada por outro estudo (FERRER *et al.*, 2016). A adição de compatibilizantes melhora a dispersão do reforço e a interação com a matriz, levando a um aumento na estabilidade térmica. Essas melhorias também foram responsáveis pelo aumento da resistência à tração e transferência de tensões das compatibilizantes, quando comparadas com os sem compatibilizantes.

A presença de fatores de recalcitrância na nano-celulose geralmente promove um efeito negativo quando aplicada em compósitos (RAJINIPRIYA *et al.*, 2018). No entanto, um estudo mostrou que a presença de lignina em nano-cristais de celulose pode melhorar propriedades mecânicas de compósitos de PP (SABARUDDIN *et al.*, 2021). A lignina residual promoveu uma degradação em temperaturas mais elevadas do nano-compósito, atuando como compatibilizante e melhorando as propriedades de adesão entre os componentes. A lignina residual aumentou a resistência à chama devido a uma indução de formação de carvão, que foi capaz de retardar o processo de queima.

#### **8.4. POLIETILENO**

O polietileno (PE) é um dos polímeros mais aplicados em muitas indústrias. No entanto, como muitos polímeros, PE também apresenta uma baixa compatibilidade com a nano-celulose devido às diferenças hidrofílicas de superfície. A diferença de polaridade promove a agregação de partículas (SAPKOTA *et al.*, 2017), limitando a aplicação do PE como reforço. Portanto, as pesquisas que buscam produzir compósitos com esses materiais também precisam utilizar tratamentos ou compatibilizantes para contornar esse problema.

As propriedades mecânicas e reológicas de um compósito produzido com PE e nano-fibras de celulose foram avaliadas por meio de um estudo, quando se utilizou ácido acrílico como compatibilizante (MAIA *et al.*, 2017). Uma boa dispersão de CNF foi obtida, no entanto, uma má distribuição foi observada por análise de microscopia eletrônica de varredura com regiões ricas de componente único. As propriedades mecânicas foram melhoradas de acordo com a carga de CNF.

Outro estudo propôs uma técnica de processamento sem solvente orgânico para a produção de compósito PE + CNC, sem tratamentos químicos ou adição de compatibilizantes (SAPKOTA *et al.*, 2017). Soluções aquosas de polietileno de baixa densidade (LDPE) e CNC foram preparadas e misturadas. Após a homogeneização das misturas, a maior parte da umidade foi removida e o nanocompósito foi adicionado a uma câmara de mistura. A mistura após um processo de fusão foi então comprimida em filmes finos. A incorporação de 15% em massa de CNC aumentou o módulo de armazenamento por um fator de 2,5 à temperatura ambiente.

O óxido de polietileno (PEO) é um polímero biodegradável solúvel em água que pode ser aplicado nas indústrias de papel, embalagens e têxteis. Este polímero de alta polaridade tem grande potencial de aplicação. No entanto, algumas das propriedades precisam de melhorias. Portanto, a produção de compósitos com PEO + CNC tem sido investigada por diversos pesquisadores (DIAZ *et al.*, 2015; SUROV *et al.*, 2018). A carga dos CNCs na matriz PEO resultou em um enorme impacto na morfologia e conseqüentemente nas propriedades. O aumento da quantidade de CNCs reduz os tamanhos de esferulitos de PEO, até atingir uma estrutura fibrilar pronunciada a 35% em massa, exibindo um valor máximo de tensão de tração e módulo de Young (SUROV *et al.*, 2018).

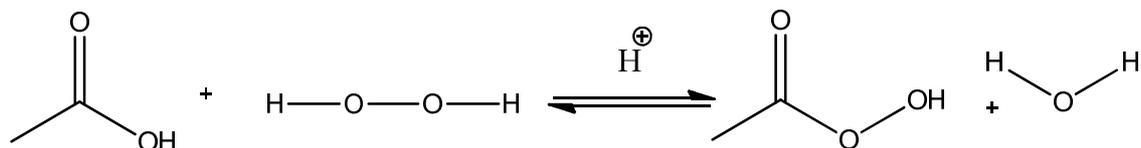
## **8.5. ÓLEOS VEGETAIS EPOXIDADOS**

Como a sustentabilidade se tornará cada vez mais uma grande preocupação, muitos produtos e processos estão sendo desenvolvidos para superar alguns problemas, como esgotamento de recursos naturais e a intensificação do efeito estufa. Assim, o estudo de biocompósitos onde tanto a matriz quanto o reforço são de origem natural, tem ganhado muito interesse recentemente. Nesse sentido, o uso de óleos vegetais epoxidados como matriz para produção de compósitos com nano-celulose é uma solução viável.

Óleos vegetais epoxidados são produzidos a partir da reação com um ácido carboxílico e peróxido de hidrogênio sob catálise ácida, em duas etapas (LAGE, 2015). Na primeira delas, denominada per-hidrólise, o ácido carboxílico (ácido

fórmico ou ácido acético) reage com o peróxido de hidrogênio, produzindo um peroxiácido, conforme ilustrado na Figura 4:

Figura 4 - Reação de Produção de Ácido Peracético a partir de Ácido Acético e Peróxido de Hidrogênio (SWERN, 1970).



Nessa etapa, a catálise ácida exerce papel preponderante, podendo se tornar extremamente lenta sem a presença do ácido (BENNETT, 1956). O catalisador pode ser um ácido mineral, como o ácido sulfúrico (BOYACÁ e BELTRÁN, 2010) ou uma resina de troca iônica fortemente ácida, como Amberlite IR-120 (LAGE, 2015; PEREZ *et al.*, 2009). Na segunda etapa, o peroxiácido reage com as insaturações presentes no óleo vegetal, produzindo um óleo vegetal epoxidado, conforme apresentado na Figura 5.

Figura 5 - Reação de Epoxidação de uma Ligação Dupla.



Os epóxidos de óleos vegetais mais comuns encontrados são o óleo de soja epoxidado, com teor de oxigênio oxirano na faixa de 7% m/m (KIM e SHARMA, 2012; LAGE, 2015); óleo de linhaça epoxidado, com teor de 9,5 % m/m (KUNCHO, SCHMIDT e REYNAUD, 2017); e óleo de mamona epoxidado, com teor de 6,19% (PALUVA, MOHANTY e NAYAK, 2015). Essencialmente, os óleos epoxidados podem ser produzidos a partir de uma vasta gama de materiais, desde que haja um elevado teor de insaturações. Nesse caso, a rigidez é afetada pelo teor mássico de oxigênio oxirano, e, quanto maior o teor de oxigênio oxirano, mais rígida é a estrutura reticulada (COSTA, 2001).

O óleo de soja epoxidado e outros óleos vegetais epoxidados têm sido utilizados como aditivos para aumentar a tenacidade de materiais inerentemente frágeis, como o ácido polilático, PLA (ALI *et al.*, 2009; XIONG *et al.*, 2013); e a resina epóxi comercial (ALTUNA *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2006).

Por outro lado, é evidente pelos estudos da literatura que o óleo de soja epoxidado é de natureza flexível, tornando-o em geral inadequado para aplicações estruturais. Essa flexibilidade é compensada pela adição de componentes mais rígidos, formando blendas.

Um exemplo é o trabalho de Liu e colaboradores (2006), em que foi realizada a adição da resina epóxi comercial éter triglicídico de 1,1,1-tris-*p*-hidroxifenil-etano (THPE-GE) na preparação de compósitos com fibra de linho. Os autores verificaram aumento no módulo de flexão e na resistência à flexão pela adição da resina THPE-GE de até 43g de THPE por 100 gramas de óleo epoxidado.

A acetilação é uma das técnicas utilizadas para as superfícies de nanocelulose, com o objetivo de melhorar a compatibilidade com materiais hidrofóbicos, entre eles os óleos epoxidados. Um estudo avaliou como propriedades mecânicas de compósitos feitos com nano-fibras bacterianas acetiladas e óleo de soja epoxidado (RETEGI *et al.*, 2012). O aumento da interação interfacial resultou em filmes altamente transparentes com carga de CNF de 75% em massa. Também foi observada uma melhoria no comportamento mecânico, relacionada a uma ligação interfibrilar devido à penetração da resina nas microfibras de nano-fibras, o que conferiu coesão e deformabilidade ao compósito.

Outro trabalho recente avaliou o efeito de dois tratamentos de superfície nos CNCs, e seu uso como reforço para compósitos de óleo de soja epoxidado acrilado (ASBO) (AUCLAIR *et al.*, 2020). CNCs tratados com brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA) exibem a melhor compatibilidade com a matriz ASBO do que CNC acrilado, e eles não afetaram o comportamento de cura do ASBO. O HDTMA-CNC melhora a temperatura de transição vítrea, levando a uma

menor rugosidade superficial. Ambas as modificações nos CNC diminuíram a transparência do material final, quando comparado ao AESO puro.

Um trabalho recente estudou a adição de nano-celulose extraída de fibras de cânhamo, um biocompósito foto-curados com resina de cardanol epoxidado (DALLE VACCHE *et al.*, 2021). Um foto-iniciador foi adicionado para promover a cura do material. A etapa de cura necessária deve cuidadosamente realizada, para que o ácido liberado pelas reações secundárias não altere a estrutura da nano-celulose. O material apresentou boa transparência, hidrofobicidade, resistência à água e flexibilidade.

## 8.6. OUTRAS MATRIZES

A resina de poliéster é um polímero termofixo com propriedades semelhantes ao epóxi e pode ser aplicado em compósitos. A adição de nano-celulose a uma matriz de poliéster pode produzir efeitos semelhantes aos exibidos por compósitos epóxi reforçados com a nano-celulose (KARGARZADEH *et al.*, 2017b). Um estudo modificou a superfície da NC com ácido graxo insaturado, com o objetivo de melhorar a compatibilidade com poliéster insaturado para a produção de compósitos (RUSMIROVIĆ *et al.*, 2018). A NC modificada promoveu uma copolimerização entre os compostos, resultando em uma melhoria das propriedades mecânicas até o limiar de percolação a 1% em massa de NC.

A borracha de nitrila butadieno (NBR) é uma borracha natural aplicada em muitos campos industriais. A boa compatibilidade entre NBR e CNCs foi capaz de aumentar o módulo de armazenamento, estabilidade térmica e energia de ativação do compósito em cerca de 75% (ABDUL RASHID, MUHD JULKAPL e ABDUL HADI YEHYA, 2018). Os CNCs esterificados e celulosas microfibriladas emaranhadas foram usados em compósitos de copolímero de estireno butadieno (SBR) para reforço mecânico (FUMAGALLI *et al.*, 2018). Os resultados mostraram um aumento na rigidez dos nano-compósitos, mantendo a extensibilidade na mesma faixa da matriz pura, demonstrando o potencial da NC como substituto do negro de fumo em elastômeros industriais preenchidos com sílica.

O fenol formaldeído (PF) é amplamente utilizado em produtos moldados, revestimentos e adesivos (KARGARZADEH *et al.*, 2017b). Por ser um composto hidrofílico, o PF apresenta compatibilidade natural com a NC, o que facilita a dispersão na produção de um composto. NC apresenta melhores propriedades mecânicas quando aplicado em um compósito PF, em comparação com micro e macro celulose, devido a uma melhor transferência de tensões (NEELAMANA, THOMAS e PARAMESWARANPILLAI, 2013). Um estudo preparou CNC oxidado por TEMPO para reforço de PF (QING *et al.*, 2012). Os filmes produzidos eram translúcidos, lisos e resistentes. As técnicas de produção empregadas desde o preparo das substâncias até a produção do filme contribuíram significativamente para a resistência dos compósitos.

O polietileno tereftalato (PET) é um dos materiais têxteis termoendurecidos mais utilizados, devido às excelentes propriedades proporcionadas (KARGARZADEH *et al.*, 2017b). No entanto, a ausência de grupos polares torna este polímero impróprio para certas aplicações que requerem características como molhabilidade e adesão. Portanto, o uso de NC no PET poderia aprimorar algumas das características citadas. Um separador de baterias de lítio baseado no compósito CNFs / PET foi desenvolvido por um estudo, onde uma estrutura porosa foi criada por PET revestido com CNFs (ZHANG, WANG e LIANG, 2015b). O compósito apresentou maior hidrofiliabilidade, maior ponto de fusão e quase nenhum encolhimento quando submetido ao processo de secagem.

As espumas de poliuretano (PU) são espumas poliméricas muito comuns, aplicadas em móveis, embalagens e na área automotiva. O desenvolvimento de PU de base biológica para substituição dos tradicionais de base petrolífera está aumentando devido às preocupações ambientais. No entanto, algumas espumas de base biológica podem apresentar limitações de propriedades mecânicas e térmicas (LEE, PARK e KIM, 2018). Portanto, nesses casos, o uso da nano-celulose pode ajudar a contornar os problemas. A capacidade de nucleação da NC produziu menor tamanho de célula, mantendo a densidade aparente (CHIACCHIARELLI, CERRUTTI e FLORES-JOHNSON, 2020), que é uma das razões para as melhorias observadas em compósitos PU / NC.

Em outro estudo, a NC foi aplicada como reforço para compósitos de PU de óleo de mamona / policaprolactona (LEE, PARK e KIM, 2018). A dispersão de NC foi feita por ultrassom. As formas das células do material mudaram de esféricas para elípticas com adição de NC. Segundo os autores, acreditava-se que a NC ficava incrustada nas paredes celulares durante a formação de espuma, o que induzia resistência durante os testes de compressão. O composto resultante exibiu maior resistência à compressão, maior módulo de armazenamento e maior estabilidade térmica.

Outro estudo investigou a influência do tipo, tratamento de superfície e quantidade de NC em compósitos de PU, usados como revestimento de barreira para células solares (CHIACCHIARELLI, CERRUTTI e FLORES-JOHNSON, 2020). NC bacteriana e celulose nano-fibrilada foram testadas sem tratamento e após esterificação com anidrido maleico. A NC bacteriana produziu materiais melhores. A adição de 2% em massa de NC bacteriana modificada resultou em menor permeabilidade ao vapor de água, boa transmissão de luz visível e melhorias nas propriedades térmicas e de tração.

O álcool polivinílico (PVA) é um polímero sintético biocompatível, solúvel em água, amplamente utilizado nas áreas farmacêutica, de embalagens e biomédica, apresentando uma processabilidade de fabricação simples (DAI, HUANG e HUANG, 2018). No entanto, devido à sua natureza hidrofílica, este polímero exibe baixa resistência à umidade que pode levar a problemas de barreira ao oxigênio e desempenho mecânico. Para superar esses problemas, a adição de algumas substâncias de reforço é uma boa solução.

Um estudo recente avaliou o desempenho de CNCs e CNFs tratados com um agente reticulante, quando adicionados a uma matriz de PVA (LEE *et al.*, 2020). Os dois tipos de nano-celulose foram submetidos a uma oxidação com periodato de sódio para introdução de grupos dialdeído, que seriam reagidos com o PVA formando regiões reticuladas. As CNFs tratadas formaram uma estrutura de rede físico-química, enquanto os CNCs tratados formaram uma estrutura de rede química. As propriedades térmicas, mecânicas e de resistência à água dos compósitos foram aprimoradas, enquanto a flexibilidade e a transparência foram semelhantes ao PVA puro.

Os hidrogéis de PVA são um material biodegradável e biocompatível que tem sido usado para aplicações farmacêuticas e biomédicas (TANG *et al.*, 2018). No entanto, este material não é totalmente adequado para algumas aplicações que requerem alta resistência mecânica. Assim, muitos esforços têm sido feitos para melhorar esta propriedade. Um método de foto-reticulação foi usado para produzir aerogéis de PVA reforçados com CNF por um trabalho recente (ZHANG *et al.*, 2019). A interação promovida pelos grupos hidroxila na superfície do CNF com cadeias reticuladas de PVC, aumentou a cristalinidade do material. O hidrogel produzido exibiu uma boa resistência a compressões de carga-descarga e maior tensão compressiva.

## **9. CONCLUSÕES PARCIAIS**

Biomassas lignocelulósicas residuais são uma ótima matéria-prima para a produção de nano-celulose. As características da NC obtida a partir dessas fontes dependem da composição inicial do material de partida e das condições de processamento aplicadas. A presença de fatores de recalcitrância remanescentes na NC poderia promover um efeito negativo (RAJINIPRIYA *et al.*, 2018). Embora existam muitas composições distintas na matéria-prima, a NC resultante pode apresentar características semelhantes (DE SOUZA, BARBOSA e ROSA, 2020). Muitos métodos químicos e físicos foram desenvolvidos e aprimorados, a fim de se obter maior cristalinidade ou aumentar a compatibilidade com a matriz onde será aplicado. A funcionalização da NC, como a acetilação, ajuda a aumentar a hidrofobicidade, melhorando assim a compatibilidade. O uso de surfactantes e agentes de acoplamento também é outra etapa aplicada para melhorar a compatibilidade, o que geralmente se reflete no aprimoramento de algumas propriedades do material final, como resistência e estabilidade térmica. O potencial de obtenção de nano-celulose de alta qualidade a partir de biomassa lignocelulósica tem sido demonstrado por inúmeras pesquisas, com diversas aplicações comprovadas. Embora o aproveitamento de resíduos seja uma grande etapa ambiental, ainda há a necessidade de estudos sobre a viabilidade de implantação desses recursos como matéria-prima para uso industrial. Além disso, a ampliação de parte do processo ainda requer mais investigação. Apesar dos desafios apontados, a obtenção e o uso da nano-celulose da biomassa são um

grande passo em direção à sustentabilidade e devem ser considerados na próxima geração de materiais.

## **CAPÍTULO 2 : O EFEITO DO TIPO DE PEROXIÁCIDO NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO ANTES E DEPOIS DO PROCESSO DE CURA**

Fernando C. Lage<sup>1</sup>, Andréia H. Suzuki<sup>2</sup>, Adriana S. Franca<sup>2</sup> e Leandro S. Oliveira<sup>1</sup>

1 Universidade Federal de Minas Gerais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

2 Universidade Federal de Minas Gerais. Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos.

**RESUMO:** A epoxidação de óleo de soja realizado pela produção *in situ* de um peróxiácido pode apresentar diferentes resultados, dependendo do carregador de oxigênio empregado. Além das diferenças no teor de oxigênio oxirano, os procedimentos com ácido acético e ácido cítrico também geram compostos diferentes em reações paralelas. Estes compostos formados resultam em variações nas propriedades mecânicas do material após o processo de crosslink com anidrido maleico. Neste trabalho, os dois ácidos carboxílicos foram usados em um processo de epoxidação pela oxidação de Prileschajew com catálise heterogênea na produção de óleo de soja epoxidado. A epoxidação com ácido cítrico apresenta vantagens em situações de risco térmico, sendo uma escolha mais segura, além de ser menos tóxico do que o ácido acético. O material resultante da epoxidação com ácido cítrico apresentou uma estrutura molecular diferente em relação ao método de produção com ácido cítrico. O maior teor de oxigênio oxirano do óleo epoxidado produzido com ácido acético produziu uma amostra curada com maior estabilidade térmico. No entanto, o óleo de soja epoxidado de ácido cítrico apresentou maior hidrofobicidade e flexibilidade, devido à presença de cadeias alifáticas mais longas. Estes resultados demonstram que a mudança no processo sintético de epoxidação pode levar à formação de materiais com propriedades diferentes, ampliando a gama de aplicações.

**Palavras-chave:** óleo de soja epoxidado, ácido cítrico, crosslink, propriedades térmicas, propriedades mecânicas.

## 1. INTRODUÇÃO

A utilização sustentável de recursos e matérias-primas renováveis vem se tornando um tema de muita relevância, uma vez que a preservação ambiental é um dos principais desafios enfrentados por nossa sociedade. A preocupação com o esgotamento de recursos naturais é um assunto importante no contexto da sustentabilidade atual (NORTHEY, MUDD e WERNER, 2018), especialmente em relação às reservas de petróleo (MORENOV *et al.*, 2020; YAŞAR, 2020). O petróleo bruto derivado de hidrocarbonetos fósseis ainda é uma importante fonte de compostos para a produção de combustíveis veiculares, como gasolina, gás liquefeito de petróleo (RAMALINGAM *et al.*, 2020) e polímeros (SHRIVASTAVA, 2018) como polietileno, poliestireno, cloreto de polivinila (PVC), Teflon e epóxi comercial.

Os óleos vegetais são um importante recurso renovável que constitui matéria-prima para a fabricação de uma série de produtos que podem substituir compostos à base de petróleo, como plastificantes (JIA *et al.*, 2018), adesivos (LLIGADAS *et al.*, 2013), biocombustíveis (YAŞAR, 2020) e biopolímeros (ZHANG *et al.*, 2017). A grande diversidade de óleos proporciona diferentes composições de ácidos graxos, que influenciam nas propriedades físico-químicas dos produtos (YAŞAR, 2020). O crescente interesse pelo uso de óleos vegetais tem estimulado o desenvolvimento e o aprimoramento do processamento destes materiais, com vistas a expandir o uso dos mesmos. Os triglicerídeos presentes nos óleos vegetais possuem alguns sítios reativos como insaturações e ésteres, que podem ser usados para diferentes modificações químicas (SAWPAN, 2018). Transesterificação, alquilação, hidrogenação e epoxidação estão entre os procedimentos já aplicados com êxito na indústria de transformação dos óleos vegetais (CHROBAK *et al.*, 2020).

Os óleos vegetais epoxidados tem diversas aplicações, como plastificantes (SUZUKI *et al.*, 2018), revestimentos (BARONCINI *et al.*, 2016), adesivos (LAGE *et al.*, 2014; SUZUKI *et al.*, 2018), lubrificantes (CHROBAK *et al.*, 2020) e materiais compósitos (SAHOO, MOHANTY e NAYAK, 2018). A epoxidação de

óleos vegetais pode ser realizada por diferentes rotas, como catálise homogênea (DINDA *et al.*, 2008), catálise heterogênea (SINADINOVIC-FISER *et al.*, 2001) e por processo enzimático (BHALERAO, KULKARNI e PATWARDHAN, 2018). A indústria em geral utiliza a oxidação de Prileschajew (DINDA *et al.*, 2008; SINADINOVIC-FISER *et al.*, 2001) na produção dos óleos epoxidados, em que um ácido percarboxílico é formado *in situ* para reagir posteriormente com as insaturações presentes no óleo vegetal. Uma das variáveis mais importantes neste processo é a taxa de formação do ácido percarboxílico, que é influenciada pela natureza do ácido aplicado, pelos parâmetros utilizados na síntese e que pode levar a problemas de segurança, especialmente térmicos, no processo de epoxidação (LEVENEUR, 2017; PÉREZ-SENA *et al.*, 2020).

O ácido cítrico é um ácido orgânico produzido em processos de fermentação, sendo comumente aplicado na indústria de alimentos, no setor farmacêutico e como agente de limpeza. A produção mundial de ácido cítrico no ano de 2020 foi estimada em 2 milhões de toneladas, sendo um dos ácidos mais utilizados em processos industriais (MORES *et al.*, 2020). O ácido cítrico é um ácido carboxílico não-linear que é precursor na produção de ácido percarboxílico em uma reação lenta (FERDOUSI *et al.*, 2006), o que pode contribuir para reduzir riscos térmicos vistos frequentemente na epoxidação com outros carregadores de oxigênio mais comumente empregados, como o ácido fórmico e o ácido acético. Embora o uso do ácido cítrico na epoxidação possa induzir outras reações de abertura do anel oxirano (LAGE, SUZUKI e OLIVEIRA, 2021; SUZUKI *et al.*, 2018), os produtos destas reações podem contribuir para o crosslink do óleo epoxidado. As reações paralelas sempre fazem parte dos processos de síntese, mesmo no ambiente mais controlado. Neste sentido, os produtos de reações paralelas devem ser sempre avaliados e contabilizados, uma vez que podem resultar em custos adicionais de processamento e purificação posteriores.

O objetivo deste trabalho é demonstrar como os diferentes ácidos carboxílicos influenciam no processo de epoxidação e na composição do óleo epoxidado e como estas alterações afetam o material reticulado, apresentando uma discussão em termos de estabilidade térmica, composição química e resistência à compressão.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 MATERIAIS

Na produção e caracterização dos óleos epoxidados, os seguintes reagentes e matérias-primas foram utilizados: óleo de soja, adquirido da empresa ABC de Minas (Uberlândia, MG); ácido acético glacial, ácido cítrico anidro, ácido clorídrico 37% m/m, amido solúvel, clorofórmio, éter etílico, iodato de potássio, iodeto de potássio, peróxido de hidrogênio 50% m/m, solução de iodo-cloro segundo Wijs, tiosulfato de sódio pentaidratado, trietanolamina, violeta genciana e todos da marca Synth (Diadema, SP), foram adquiridos com fornecedores locais; Amberlite IR-120 H, ácido bromídrico 48% m/m e anidrido maleico 99% foram adquiridos da empresa Sigma Aldrich (St. Louis, EUA).

### 2.2 PROCESSOS DE EPOXIDAÇÃO

O processo de epoxidação foi baseado no procedimento descrito por Perez et al. (PEREZ *et al.*, 2009) com pequenas modificações. Na epoxidação com ácido acético, a proporção molar de ácido acético e peróxido de hidrogênio foi de 0.5: 2.0 para cada mol de insaturação no óleo de soja. A quantidade molar de insaturações foi determinada com base no perfil de ácidos graxos para o óleo de soja, conforme descrito na literatura (ADHVARYU e ERHAN, 2002) e a temperatura de reação foi definida como 70 °C com base em testes preliminares. 50 gramas de óleo de soja, 10,56 gramas de resina de troca iônica Amberlite IR-120 H e ácido acético glacial (7,3 mL) foram adicionados a um reator encamisado acoplado a um banho termostato marca Ethik (Vargem Grande Paulista, SP), dotado de um condensador de refluxo, um termômetro e um agitador mecânico marca Fisatom (São Paulo, SP). 29 mL de peróxido de hidrogênio 50% m/m foram adicionados lentamente ao reator quando a temperatura atingiu 70 °C. A mistura reacional foi mantida em condições de temperatura e agitação (500 rpm) controladas durante 5 horas. Ao final da reação, os produtos foram filtrados a vácuo com auxílio de um funil de Buchner de forma a separar e recuperar o catalisador para utilização futura. A mistura filtrada foi transferida para um funil de separação, em que ela foi lavada por diversas vezes até que a água residual atingisse o pH neutro. Na sequência, a fase orgânica foi extraída com éter etílico,

submetida a roto-evaporação e seca em estufa convectiva Ethik (Vargem Grande Paulista, SP) a 50 °C overnight.

A epoxidação com ácido cítrico foi realizada de maneira similar à epoxidação com ácido acético, com uma razão molar de ácido cítrico para peróxido de hidrogênio de 0.5: 2.2 para cada mol de insaturação e uma temperatura de 80 °C. As condições reacionais foram determinadas com base em testes preliminares. 50 gramas de óleo de soja e 22.07 gramas de Amberlite IR-120 H foram adicionadas ao reator encamisado dotado de agitação mecânica, condensador de refluxo e termômetro, acoplado a um banho termostato. Quando a temperatura do sistema atingiu 80 °C, uma mistura de ácido cítrico (24,6 g) e peróxido de hidrogênio 50% m/m (32,0 mL) foi adicionada gota a gota ao reator. Ao final da adição da mistura de ácido cítrico e peróxido de hidrogênio, a reação prosseguiu por 4 horas. As etapas de lavagem, purificação e secagem foram realizadas exatamente como descrito anteriormente para a epoxidação com ácido acético.

### **2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS DE SOJA EPOXIDADOS**

A determinação do índice de iodo para o óleo de soja e para os óleos epoxidados foi realizado conforme a norma ASTM D5554-15 (ASTM International, 2015). A determinação do teor mássico de oxigênio oxirano foi realizado conforme o padrão AOCS Cd 9-57 (AOCS, 2009). A viscosidade das amostras de óleo de soja e dos óleos epoxidados foi determinada utilizando um viscosímetro digital Brookfield (Boston, EUA) modelo DV-I Prime, utilizando um spindle LV-2. Todas as medidas foram realizadas na temperatura ambiente (25 °C).

Com o objetivo de comparar as eficiências dos dois métodos de epoxidação, as conversões de ligações duplas e em oxigênio oxirano foram calculadas, bem como a seletividade de cada processo. O teor máximo de oxigênio oxirano ( $OO_{th}$ ) para o óleo de soja foi calculado utilizando a equação (1) (COONEY, 2009), sendo  $IV$  o índice de iodo do óleo vegetal,  $A_o$  o número atômico do oxigênio e  $A_i$  o número atômico do iodo:

$$OO_{th} = \left( \frac{\frac{IV}{2A_i}}{100 + \frac{IV}{A_i}} \right) x A_o x 100 \quad (1)$$

A conversão de ligações duplas (DBC) foi determinada utilizando-se a equação (2), sendo  $IV_o$  o índice de iodo para o óleo vegetal e  $IV_{res}$  o índice de iodo para o óleo de soja epoxidado:

$$DBC = 100 x \left( \frac{IV_{vo} - IV_{res}}{IV_{vo}} \right) \quad (2)$$

A conversão relativa em oxigênio oxirano (RC) foi calculada aplicando-se a equação (3), em que  $OO_{exp}$  é o valor experimental de oxigênio oxirano para o óleo epoxidado e  $OO_{th}$  é o valor máximo teórico para o óleo de soja (DINDA *et al.*, 2008):

$$RC = 100 x \left( \frac{OO_{exp}}{OO_{th}} \right) \quad (3)$$

A seletividade do método foi calculada como sendo a razão entre a conversão de ligações duplas e a conversão relativa em oxigênio oxirano, de acordo com a equação (4):

$$Sel = \left( \frac{RC}{DBC} \right) x 100 \quad (4)$$

As modificações químicas devido ao processo de epoxidação foram verificadas utilizando um Espectrômetro de Infravermelho FTIR Shimadzu IRAffinity-1 (Japão), com um detector DLATGS. Uma resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  foi utilizada, em uma faixa de número de onda de  $600 \text{ a } 4000 \text{ cm}^{-1}$  e um acessório ATR (Reflectância Total Atenuada, na sigla em inglês) com um cristal de ZnSe.

## 2.4 PROCESSO DE CROSSLINK DOS ÓLEOS EPOXIDADOS

O processo de crosslink dos óleos vegetais epoxidados foi realizado utilizando-se anidrido maleico como agente de cura e o valor PHR (*parts per*

*hundred resin*) utilizado foi determinado de acordo com o descrito por Mallick (MALLICK, 1997), conforme a equação 5:

$$PHR = 100 \times \frac{AEW}{EEW} \quad (5)$$

sendo AEW o peso equivalente de anidrido (ou *anhydride equivalent weight*, na sigla em inglês), determinado conforme norma ASTM D1652-11 (D1652-11, 2019) e EEW o peso equivalente de epóxi (ou *epoxy equivalent weight*, na sigla em inglês), determinado conforme norma ASTM D2074 (D2074-11, 2019). As quantidades calculadas de anidrido maleico para cada um dos óleos epoxidados é apresentada na Tabela 6.

Tabela 6 - Quantidades de anidrido maleico utilizadas para a determinação do valor PHR.

Amostra	Óleo Epoxidado	EEW (g/eq)	Anidrido Maleico AEW (g/eq)	PHR (g/100 g)
1	Óleo de Soja Epoxidado – Ácido Acético	229,5	98,1	42,7
2	Óleo de Soja Epoxidado – Ácido Cítrico	304,76	98,1	32,2

As quantidades determinadas de óleo epoxidado e endurecedor anidrido maleico fundido (Tabela 6) foram colocadas sob agitação magnética por 30 minutos. Após a homogeneização, adicionou-se o iniciador de cura trietanolamina (3% em relação à massa do óleo epoxidado correspondente) à mistura, com nova agitação magnética por 30 minutos. Passados os 30 minutos, a mistura foi colocada em um banho ultrassônico marca Unique (Indaiatuba, SP) com frequência ultrassônica de 20 kHz por 15 minutos para eliminação de bolhas. Após a remoção de bolhas, as misturas foram inseridas em tubos de alumínio com diâmetro 9,55 mm e altura 19,1 mm, sendo então submetidas a tratamento térmico em forno mufla EDG (São Carlos, SP) com taxa de aquecimento de 2 °C/minuto até a temperatura de 150 °C, que foi mantida por 4 horas. Após o período de 4 horas, o aquecimento foi interrompido e as amostras foram

resfriadas lentamente dentro do forno, com o objetivo de evitar a formação de trincas.

## **2.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS APÓS CROSSLINK**

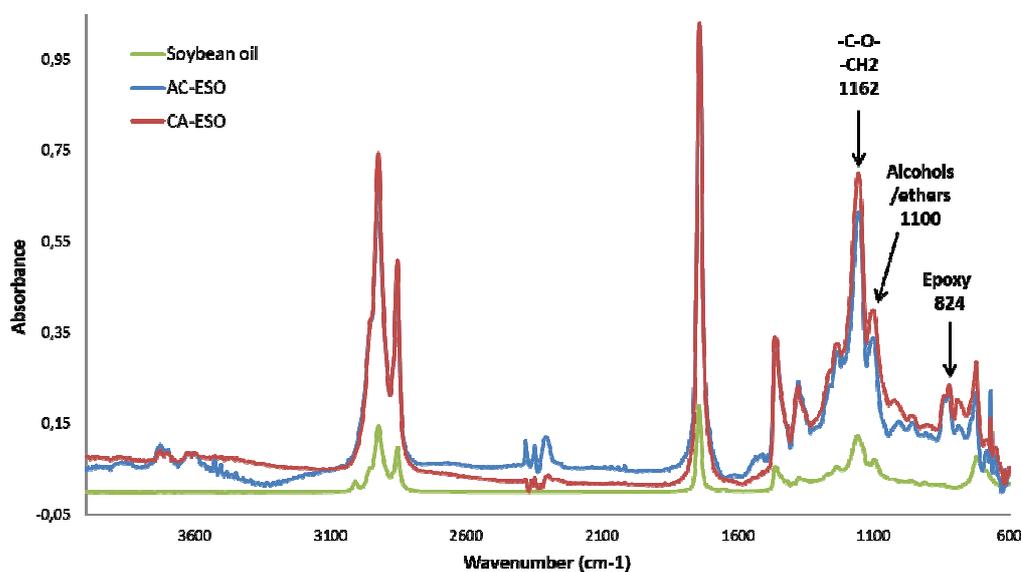
As replicatas dos experimentos foram realizadas de acordo com a metodologia de referência ou foram realizadas em triplicata quando não especificado. Os resultados foram submetidos a uma análise de variância ANOVA e as médias foram comparadas pelo teste Tukey com 5% de significância utilizando o software Origin 2020 (Origin Lab, EUA).

## **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **3.1 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS EPOXIDADOS**

Os óleos vegetais possuem diferentes ácidos carboxílicos, cujas composições dependem da matéria-prima original. Na estrutura do óleo de soja, existem aproximadamente 69,6% de cadeias insaturadas (FAO/WHO, 1999), compostas por ácido oleico (C18:1), ácido linoléico (C18:2) e ácido linolênico (C18:3). A insaturação presente é o ponto de partida para a formação do anel oxirano durante a epoxidação. Na análise de infravermelho FTIR das amostras (Figura 6) é possível observar as mudanças ocorridas no óleo após o processo de epoxidação. O pico mais importante é o de  $824\text{ cm}^{-1}$  correspondente ao anel oxirano (LAGE *et al.*, 2014; SUZUKI *et al.*, 2018), inexistente no espectro do óleo. A região de  $1162\text{ cm}^{-1}$  corresponde às ligações  $-\text{CH}_2-$  e  $-\text{C}-\text{O}-$  (WÓJCICKI *et al.*, 2015), e a região de  $1100\text{ cm}^{-1}$  corresponde aos estiramentos assimétricos de álcoois e éteres (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2005). Essas duas regiões apresentaram intensidades maiores no espectro do CA-ESO do que no espectro do AC-ESO. O ácido cítrico é uma substância que pode promover a abertura do anel epóxido (ALTUNA, PETTARIN e WILLIAMS, 2013), e entre as substâncias que podem ser formadas por essa reação estão os éteres, álcoois e ésteres (CAI *et al.*, 2018). A presença dessas distintas moléculas produzidas durante a epoxidação tem impacto no processo de cura, que será explicado posteriormente.

Figura 6 - Espectros FTIR para o óleo de soja e para os óleos epoxidados produzidos com diferentes peroxiácidos (AC – Ácido Acético, CA – Ácido Cítrico).



O índice de iodo para o óleo de soja encontrado foi de 131,8 g I<sub>2</sub> por 100 g de óleo e o percentual máximo teórico de oxigênio oxirano para o óleo de soja foi de 7,7%. O método de epoxidação com diferentes peroxiácidos apresentou resultados de eficiência diferentes (Tabela 7). O óleo de soja epoxidado com ácido acético (AC-ESO) apresentou teor de oxigênio oxirano de 7,0%, o que está de acordo com outros trabalhos da literatura (KIM e SHARMA, 2012; PEREZ *et al.*, 2009; SINADINOVIC-FISER *et al.*, 2001), e o óleo de soja epoxidado com ácido cítrico (CA-ESO) apresentou o teor de 5,3%. Embora a epoxidação com ácido acético tenha resultado em maior teor de oxigênio oxirano, esse procedimento apresenta riscos térmicos, dependendo das condições aplicadas (LEVENEUR, 2017; PÉREZ-SENA *et al.*, 2020). A reatividade e a taxa de fluxo de calor do sistema de reação do peroxiácido é dependente da natureza do substituinte (LEVENEUR, 2017), como seu impedimento estérico e volatilidade. O ácido cítrico possui estrutura molecular não linear que apresenta menor taxa de formação de peroxiácido (FERDOUSI *et al.*, 2006), o que poderia minimizar os riscos térmicos, sendo uma escolha mais segura.

Tabela 7 - Resultados de Eficiência de Epoxidação para os Diferentes Óleos Epoxidados.

Amostra	Índice de Iodo (g I <sub>2</sub> /100g)	Conversão de Ligações Duplas (%)	Teor de Oxigênio Oxirano (%)	Conversão Relativa em Oxirano (%)	Seletividade (%)
Óleo Epoxidado Ácido Acético (AC – ESO)	0,85	99,0	7,0	90,9	91,8
Óleo Epoxidado Ácido Cítrico (CA – ESO)	21,83	83,4	5,3	69,5	83,3

Os dois óleos epoxidados apresentaram viscosidades superiores à matéria-prima (Tabela 8), o que é resultado da formação de compostos polares (ADHVARYU e ERHAN, 2002), e da diminuição do grau de insaturação demonstrado pelos índices de iodo (Tabela 7). O CA-ESO apresentou viscosidade superior ao AC-ESO, fato que pode ser atribuído à abertura do anel do epóxi que ocorre na presença de ácido cítrico (LAGE, FERNANDO C; SUZUKI; OLIVEIRA, 2021; SUZUKI, ANDREIA H. *et al.*, 2018). Esse processo pode levar à formação de compostos com maior interação intermolecular em relação aos epóxidos, como os álcoois, aumentando a viscosidade (ADHVARYU; ERHAN, 2002). Este resultado corrobora com a análise de FTIR, conforme discutido anteriormente.

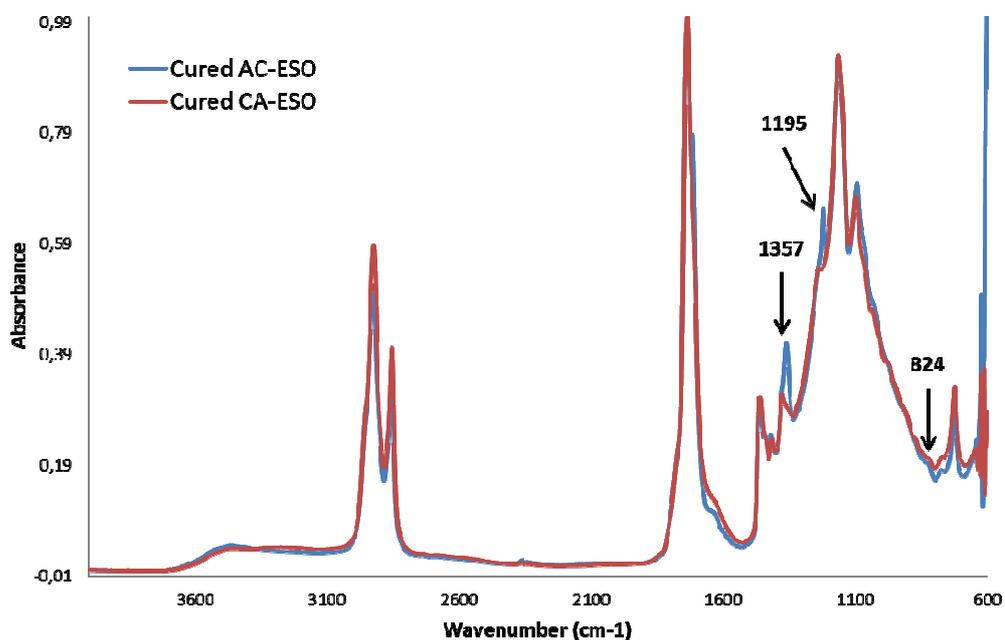
Tabela 8 - Viscosidades para o Óleo de Soja e para os Óleos Epoxidados.

Amostra	Viscosidade Dinâmica (cP)	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	Viscosidade Cinemática (mm <sup>2</sup> /s)
Óleo de Soja	55,1	915	60,2
AC-ESO	328,4	870	377,4
CA-EO	519,5	870	597,2

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS EPOXIDADOS CURADOS

Os óleos epoxidados foram curados utilizando anidrido maleico (AM) como endurecedor. Neste processo, o anidrido é atacado por grupos hidroxila, formando um monoéster que irá posteriormente reagir com a porção oxirano dos óleos epoxidados, formando uma estrutura reticulada (ESPANA *et al.*, 2012). Embora os dois óleos epoxidados tenham sido produzidos com a mesma matéria-prima, eles apresentam teores e composições distintas de oxirano, devido ao processo de epoxidação. Como resultado dessas diferenças, as amostras curadas exibiram comportamentos singulares. Uma análise FTIR foi realizada para observar a possível variação entre as estruturas das amostras (Figura 7). Como pode ser visto, o pico relacionado ao oxirano de ambas as amostras curadas em 824 cm<sup>-1</sup> desapareceu, indicando seu consumo e um elevado grau de cura. As principais diferenças entre os dois óleos epoxidados curados estão nos picos de 1357 cm<sup>-1</sup> e 1195 cm<sup>-1</sup>, que estão relacionados a um anidrido não cíclico conjugado e ligações éster conjugadas (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). Essas duas regiões podem estar relacionadas à reticulação do endurecedor com o óleo epoxidado, sendo mais proeminente para o AC-ESO devido ao seu maior teor de oxigênio oxirano, que gerou mais regiões reticuladas entre os dois componentes.

Figura 7 - Espectros FTIR para Óleos de Soja Epoxidados após a cura com anidrido maleico (AC - Ácido Acético; CA - Ácido Cítrico).



A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é o ponto onde as regiões amorfas do material sofrem mudanças de transição térmica, de rígida para flexível. A análise DSC das amostras (Tabela 9) mostrou que o CA-ESO curado tem  $T_g$  menor do que o AC-ESO curado. Os menores valores de  $T_g$  podem ser atribuídos à presença de cadeias alifáticas mais longas, que promovem maior flexibilidade e movimento molecular (KUMAR *et al.*, 2017). Conforme explicado anteriormente, o AC-ESO apresentou maiores regiões reticuladas, aumentando o impedimento molecular e diminuindo a flexibilidade. A estabilidade térmica dos epóxidos curados também pode ser observada na Tabela 9. É possível observar que a resina com maior teor de oxirano apresentou maior estabilidade térmica. O anel de epóxi curado pode fornecer estabilidade térmica devido à sua rigidez. A maior viscosidade do CA-ESO também pode contribuir para a menor estabilidade térmica quando comparado ao AC-ESO. Materiais de maior viscosidade podem promover a formação de vazios e tensões residuais internas (KUMAR *et al.*, 2017), o que facilita o processo de decomposição.

Tabela 9 - Resultados de Caracterização para Óleos Epoxidados após a cura com anidrido maleico.

Amostra	Tg (°C)	Temperatura Inicial de Degradação (°C)	Ângulo de Contato de Água (graus)	Resistência à Compressão (MPa)	Módulo de Elasticidade de Compressão (MPa)
AC-ESO	41.8	357.9	52b ± 1	3.1b ± 0.3	16a ± 2
CA-ESO	38.4	352.2	64a ± 1	4.4a ± 0.3	20a ± 2

As resinas epóxi pode ser usadas na produção de revestimentos e adesivos (TAN, LIU e WANG, 2017) e, para esses materiais, a alta hidrofobicidade é uma característica desejada. A Tabela 9 mostra os resultados do ângulo de contato com a água para as amostras curadas produzidas por este estudo. O CA-ESO curado exibiu maior hidrofobicidade do que o AC-ESO curado. Conforme discutido na análise de Tg, a presença de cadeias alifáticas mais longas em amostras curadas com CA-ESO pode ser a razão para a maior hidrofobicidade, uma vez que as últimas têm menor afinidade com a água (KUMAR *et al.*, 2017). A abertura de anel epóxido promovida pelo ácido cítrico também pode resultar em cadeias com maior hidrofobicidade, sendo um dos fatores que contribui para o resultado observado do ângulo de contato.

Os resultados dos ensaios de compressão (Tabela 9) mostraram que o CA-ESO curado apresentou resistência à compressão 42% maior do que o AC-ESO curado, com módulo de elasticidade estatisticamente igual. A menor flexibilidade do CA-ESO curado pode ser atribuída à maior área reticulada do mesmo, que pode ser resultado de um menor teor de oxigênio oxirano, mas também à presença de cadeias alifáticas mais longas, que podem promover uma melhora no movimento molecular (KUMAR *et al.*, 2017). O ácido cítrico é um componente que também pode promover a reticulação do ESO (ALTUNA, PETTARIN e WILLIAMS, 2013) e que pode contribuir em parte para uma maior rigidez em comparação com o AC-ESO curado. Em algumas áreas, a deficiência de flexibilidade tem sido um fator limitante para a aplicação de resinas epóxi (ZHENG *et al.*, 2019b). Assim, a

alteração dessa propriedade pode ser um recurso conveniente para novas aplicações, principalmente com o uso de óleo de soja epoxidado para diminuir a rigidez de alguns polímeros como o epóxi comercial e o ácido polilático (PLA).

#### **4. CONCLUSÕES PARCIAIS**

O ácido carboxílico usado durante a epoxidação tem influência não apenas na formação do anel oxirano, mas também nos compostos secundários gerados durante o procedimento. O óleo de soja epoxidado de ácido acético apresentou maior quantidade de grupos oxirano, resultando em um material curado menos flexível. O ácido cítrico ESO apresentou menor quantidade de grupos oxirano e mais subprodutos formados durante o processo de epoxidação. Esses compostos de paralelas foram responsáveis pela maior flexibilidade e hidrofobicidade exibida pelo CA-ESO curado. Esses resultados demonstram como o método de epoxidação pode influenciar as propriedades do material curado.

### **CAPÍTULO 3 : AVALIAÇÃO COMPARATIVA DE EPOXIDAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA CONVENCIONAL E ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS COM ÁCIDO CÍTRICO E ÁCIDO ACÉTICO, UTILIZANDO CATÁLISES HOMOGÊNEA E HETEROGÊNEA**

Fernando C. Lage<sup>1</sup>, Andréia H. Suzuki<sup>2</sup> e Leandro S. Oliveira<sup>1</sup>

**1 Universidade Federal de Minas Gerais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.**

**2 Universidade Federal de Minas Gerais. Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos.**

**RESUMO:** O óleo de soja epoxidado foi produzido neste estudo utilizando peroxicítrico gerado *in situ* com ácido cítrico e peróxido de hidrogênio. Foram aplicadas diferentes técnicas de produção, a saber: epoxidação por aquecimento convencional e epoxidação assistida por micro-ondas, utilizando o método de Prileschajew. Três processos diferentes foram estudados no processo de aquecimento convencional: catálise homogênea com ácido sulfúrico, catálise heterogênea com Amberlite IR-120 e um processo sem catalisador. Comparado ao ácido acético, o ácido cítrico é menos tóxico, mais seguro para o processo de epoxidação e não requer um catalisador ácido forte para que a reação ocorra, embora o teor de oxigênio oxirano seja maior quando o ácido acético é usado como carregador de oxigênio. Os riscos térmicos no processo podem ser reduzidos substituindo o ácido acético pelo ácido cítrico, uma vez que este é menos volátil e mais suscetível a impedimentos estéricos. O ácido cítrico é mais ácido do que o ácido acético, evidenciado por um pKa mais baixo, e, portanto, tende a favorecer as reações de abertura do anel uma vez que o grupo epóxi é produzido. No processo de aquecimento por micro-ondas, foi estudada a epoxidação com ácido acético e ácido cítrico. A epoxidação assistida por micro-ondas permitiu uma diminuição no tempo de reação de 2 horas para 15 minutos quando a epoxidação com ácido cítrico foi realizada com teores de oxigênio oxirano resultantes semelhantes. Na epoxidação com ácido acético, o tempo foi

reduzido de 2,3 horas para 10 minutos na catálise homogênea com ácido sulfúrico e de 5 horas para 25 minutos na catálise heterogênea com Amberlite IR-120.

**Palavras-chave:** Epoxidação, Óleo de Soja, Ácido Cítrico, Aquecimento Convencional, Micro-Ondas.

Pontos principais e inovações:

- Redução significativa nos tempos de reação para a epoxidação de óleo de soja assistida por micro-ondas em comparação com o processo de epoxidação convencional;
- Redução de até 94% no consumo de energia no processo assistido por micro-ondas em comparação com o processo de epoxidação convencional;
- Operação de epoxidação mais segura pela substituição de ácido acético por ácido cítrico;
- Reação de epoxidação com ácido cítrico pode ocorrer mesmo sem catalisador ácido.

## 1. INTRODUÇÃO

Os óleos vegetais epoxidados têm sido amplamente produzidos e estudados por serem originários de uma matéria-prima renovável, apresentando custo inferior às matérias-primas do petróleo (GUPTA *et al.*, 2011a; JIN e PARK, 2008; SAREMI *et al.*, 2012) e múltiplas aplicações como lubrificante (ADHVARYU e ERHAN, 2002), polímeros biodegradáveis (AL-MULLA, SUHAIL e AOWDA, 2011) e plastificante (YANG *et al.*, 2014). Os epóxidos são precursores altamente reativos de várias substâncias, como álcoois e poliésteres, sendo derivados de substâncias naturais ou sintéticas (CHUA, XU e GUO, 2012). Os óleos vegetais epoxidados podem ser usados como intermediários na produção de poliuretanos (DWORAKOWSKA, BOGDAL e PROCIAK, 2012; PÉREZ-SENA *et al.*, 2018) e na produção de materiais compostos em substituição às matrizes poliméricas (BHALERAO *et al.*, 2016; ESPINOZA-PEREZ *et al.*, 2011; SAHOO, MOHANTY e NAYAK, 2018; VU *et al.*, 2018).

Um epóxido é um grupo funcional no qual um átomo de oxigênio está ligado a dois átomos de carbono em uma estrutura cíclica. A reação de formação

do epóxido ocorre quando os compostos de carbono insaturados são tratados com peróxido de hidrogênio na presença de substâncias doadoras de oxigênio (método de Prileschajew). O processo de epoxidação a partir de insaturações foi discutido em detalhes no capítulo 1 deste trabalho.

Diferentes carregadores de oxigênio podem ser usados na produção de óleos vegetais epoxidados, como ácido fórmico (CAMPANELLA, FONTANINI e BALTANAS, 2008; MUSHTAQ *et al.*, 2011), ácido acético (BOYACÁ e BELTRÁN, 2010; KIM e SHARMA, 2012; LAGE *et al.*, 2014; PEREZ *et al.*, 2009; PETROVIC *et al.*, 2002) e ácido propiônico (AGUILERA *et al.*, 2018; LEVENEUR, 2017). No caso do ácido acético e principalmente do ácido fórmico, pode ocorrer um aumento excessivo de temperatura no sistema reacional (LEVENEUR, ESTEL e CRUA, 2015; PÉREZ-SENA *et al.*, 2020), levando a altos riscos na operação. A epoxidação também pode ocorrer diretamente com peróxido de hidrogênio sem um transportador de oxigênio; essa abordagem pode reduzir os riscos térmicos, conforme reportado na literatura (PÉREZ-SENA *et al.*, 2020). No presente estudo, o ácido cítrico é proposto como um carregador de oxigênio que pode minimizar os problemas térmicos, pois é menos volátil que o ácido acético e o ácido fórmico e mais suscetível a impedimentos estéricos devido a possuir uma estrutura mais ramificada.

O ácido cítrico é um ácido carboxílico relativamente fraco, muito comum na natureza, com diversas aplicações industriais. Na indústria de alimentos, o ácido cítrico é regulado como acidulante, antioxidante, regulador de acidez e sequestrante (ANVISA, 1999). Também pode ser usado como agente de limpeza (BERMUDEZ-AGUIRRE e BARBOSA-CANOVAS, 2013), como catalisador na produção de fibras reticuladas (WIDSTEN *et al.*, 2014) e como anticoagulante (LI, LULU *et al.*, 2012). Embora seja conhecido principalmente por ser usado para aplicações alimentícias, o ácido cítrico também pode ser usado como um agente de reticulação para resinas epóxi (ALTUNA, PETTARIN e WILLIAMS, 2013; GOGOI *et al.*, 2015b), produzindo redes de polímeros de base biológica com propriedades razoáveis, com uma grande vantagem de reduzir a toxicidade quando comparado com alguns dos agentes de cura comerciais (DING e MATHARU, 2014). O uso de ácido cítrico como agente de epoxidação também foi

demonstrado (SUZUKI *et al.*, 2018), e a propriedade de auto-catálise do ácido cítrico permite que o processo seja totalmente ecológico, sem necessidade de outros catalisadores, minimizando a produção de resíduos tóxicos e reduzindo o consumo de água em etapas de lavagem.

A produção de óleos vegetais epoxidados pode ser realizada em geral por catálise heterogênea e homogênea. Na catálise homogênea, um peroxiácido é produzido na presença de um ácido mineral forte, como ácido sulfúrico, ácido clorídrico ou ácido fosfórico, permitindo uma epoxidação mais rápida em comparação com a catálise heterogênea, embora a seletividade possa ser reduzida (SANTACESARIA *et al.*, 2011; ZHENG *et al.*, 2016). Goud, Pradhan e Patwardhan (GOUD, PRADHAN e PATWARDHAN, 2006) estudaram a epoxidação do óleo de Karanja (*Pongamia glabra*) com ácido acético, peróxido de hidrogênio e com catalisador ácido sulfúrico. Os autores estudaram a razão molar entre os reagentes e verificaram que com agitação mecânica superior a 1500 rpm, o processo é controlado pelo regime cinético, com mínima resistência à transferência de massa.

A catálise heterogênea, frequentemente escolhida devido à simplicidade de separação ao final da reação, envolve a utilização de catalisadores sólidos com grupos ácidos na superfície. Um exemplo são as resinas de troca iônica como a Amberlite IR-120, que são hidrofílicas em geral e permitem que apenas pequenas moléculas entrem nos poros da mesma, mas não o óleo vegetal epoxidado, evitando a abertura do anel de oxirano (COONEY, 2009). O tamanho dos poros ditará a capacidade de catalisar a reação de epoxidação e a seletividade do catalisador (SINADINOVIC-FISER *et al.*, 2001).

Somidi, Sharma e Dalai (2014) sintetizaram SnO<sub>2</sub> com grupos funcionais sulfônicos para aplicação como catalisador para a epoxidação de óleo de canola. As condições otimizadas resultaram em 100% de conversão das ligações duplas e excelente seletividade para oxirano de 97% no processo convencional usando ácido acético e peróxido de hidrogênio e um tempo de reação de 6 horas. Um catalisador à base de complexo de molibdênio em montmorilonita K-10 foi produzido por Farias, Martinelli e Rolim (FARIAS, MARTINELLI e ROLIM, 2011) na epoxidação de óleos de soja e mamona. Hidroperóxido de tert-butila foi usado

como transportador de oxigênio, e os tempos de reação variaram de 2 a 24 horas. Com 4 horas de reação na epoxidação do óleo de mamona, os pesquisadores obtiveram 82% de conversão das ligações duplas e 78% de seletividade para oxirano. A torta prensada de *Jatropha curcas*, uma biomassa residual, foi utilizada para produzir um bio-carvão (biochar) aplicado na epoxidação de óleo de semente de algodão com ácido acético e peróxido de hidrogênio no estudo de Silva et al. (2017). Neste estudo, a conversão máxima das ligações duplas foi de 73%, e o rendimento da epoxidação foi de 82% com o biochar, embora a atividade catalítica tenha diminuído após o segundo ciclo, o que pode limitar a aplicação do catalisador produzido. Di Serio e colaboradores (DI SERIO *et al.*, 2012) estudaram a epoxidação da soja usando peróxido de hidrogênio e um catalisador heterogêneo composto por uma mistura de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e SiO<sub>2</sub>. No entanto, os pesquisadores obtiveram no máximo 30% de conversão de ligações duplas quando o catalisador Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 2,5% foi aplicado. Mais recentemente, Pérez-Sena e colaboradores (PEREZ-SENA *et al.*, 2021) estudaram a epoxidação de oleato de metila usando oxidação direta com peróxido de hidrogênio em um processo assistido por catalisador AlO<sub>2</sub>. Os autores compararam um reator de batelada com um semi-batelada e descobriram que a adição contínua de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no processo pode melhorar a conversão para oxirano em 30%.

A tecnologia de micro-ondas já se mostrou um método eficiente para diminuir os tempos de produção, aplicada em diversos processos, incluindo transesterificação para produção de biodiesel (AZCAN; YILMAZ, 2013; RABELO *et al.*, 2015), produção de carvão ativado (BARBOSA *et al.*, 2015) e reticulação em epóxi (MAENZ *et al.*, 2015). As micro-ondas podem acelerar as reações químicas devido aos efeitos térmicos e não térmicos. Um possível mecanismo é a absorção seletiva de energia de micro-ondas por moléculas polares, enquanto as moléculas apolares são transparentes para as micro-ondas (EL SHERBINY; REFAAT; EL SHELTAWY, 2010). As micro-ondas também podem aumentar a acessibilidade de determinadas ligações, promovendo uma reação química eficiente e redução de sub-produtos (AZCAN; DANISMAN; AZCAN DANISMAN, A., 2008). Uma desvantagem essencial na epoxidação de óleos vegetais usando a oxidação de Prileschajew é o tempo de reação; pode levar até 10 horas para atingir níveis de conversão de 80 a 90%, o que traz campo para a intensificação

da epoxidação e a consequente redução dos tempos de reação (CHAVAN, PATWARDHAN e GOGATE, 2012). O uso de micro-ondas na epoxidação leva a uma redução nos tempos de reação devido a uma maior transferência de massa interfacial do que o processo de aquecimento convencional (AGUILERA *et al.*, 2016). A epoxidação assistida por micro-ondas deve ser bem controlada, pois a abertura do anel também é acelerada (AGUILERA *et al.*, 2016), e o aquecimento não isotérmico pode levar a risco térmico elevado (LEVENEUR *et al.*, 2014). Vários estudos foram publicados na epoxidação assistida por micro-ondas de óleos vegetais, mas nenhum deles envolve a epoxidação com ácido cítrico como carregador de oxigênio.

Leveneur e colaboradores (2014) publicaram um estudo na epoxidação de ácido oleico com ácido peroxipropiônico e ácido peroxiacético formados *in situ*, e a irradiação por micro-ondas proporcionou uma conversão mais rápida do epóxido. No entanto, uma conversão de 70% do ácido oleico foi atingida em aproximadamente 3 horas, para uma potência absorvida média de 10 W. Saifuddin, Zhan e Ning (SAIFUDDIN, ZHAN e NING, 2011) realizaram uma modelagem por calor da epoxidação do óleo de palma usando ácido fórmico em processo enzimático. Os resultados mostraram que a maior conversão para oxigênio oxirano foi obtida em aproximadamente 33 minutos, e a temperatura ótima foi de 75 °C. Outros artigos publicados em tecnologia de epoxidação por micro-ondas envolvem a abertura do anel de oxirano e a produção de polióis (DWORAKOWSKA, BOGDAL e PROCIAK, 2012; NIKJE *et al.*, 2011; SAIFUDDIN *et al.*, 2010). Piccolo *et al.* (PICCOLO *et al.*, 2018) estudaram os efeitos da temperatura e agitação na epoxidação assistida por micro-ondas, os resultados mostraram uma redução no tempo de epoxidação de 3 horas no aquecimento convencional para 1,5 horas no aquecimento por micro-ondas, com rendimento semelhante para ambos os métodos. Mais recentemente, Aguilera e colaboradores (AGUILERA *et al.*, 2016) desenvolveram um novo sistema de epoxidação de ácido oleico por radiação de micro-ondas. Em resumo, o sistema descrito é composto por um reator de micro-ondas em batelada com loop, permitindo a reciclagem dos produtos, que são aquecidos e agitados mecanicamente antes de serem alimentados novamente no reator de micro-ondas. Nesse sistema, o ácido acético e o peróxido de hidrogênio foram usados

para produzir ácido peroxiacético *in situ* e, em seguida, ácido oleico epoxidado. Os melhores resultados sob irradiação de micro-ondas foram obtidos com uma razão ácido oleico: peróxido de hidrogênio: ácido acético de 1 para 4,5 para 2,4 em aproximadamente 9 horas. 98% das ligações duplas foram consumidas pelo peroxiácido.

No presente capítulo, o ácido cítrico é avaliado como carregador de oxigênio na epoxidação convencional e na epoxidação assistida por micro-ondas, nas quais diferentes catalisadores foram explorados: ácido sulfúrico em catálise homogênea e Amberlite IR-120 em catálise heterogênea, além da auto-catálise com ácido cítrico. Não foram encontrados estudos na literatura com o ácido cítrico como carregador de oxigênio na epoxidação por micro-ondas e, até onde sabemos, nenhum estudo fez uma comparação entre o ácido cítrico e o ácido acético como carregador de oxigênio para a epoxidação. Este estudo investiga a epoxidação com ácido cítrico no processo de aquecimento convencional, usando uma avaliação comparativa de diferentes catalisadores, investiga a epoxidação com ácido cítrico e ácido acético sob aquecimento por micro-ondas e realiza uma avaliação preliminar do consumo de energia e redução dos tempos de reação usando as micro-ondas.

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1. MATERIAIS**

Óleo de soja Liza (Paraná) foi comprado em supermercados locais. Os reagentes ácido acético glacial (99,7%), ácido cítrico anidrido, ácido clorídrico, ácido sulfúrico 98% m/m, amido solúvel, clorofórmio, éter etílico, iodato de potássio, iodeto de potássio, solução de iodo-cloro segundo Wijs e violeta genciana foram adquiridos da empresa Synth (São Paulo, SP). O catalisador Amberlite IR-120 (forma H<sup>+</sup>) e o reagente ácido bromídrico foram adquiridos da empresa Sigma Aldrich (St. Louis, EUA).

### **2.2. MÉTODOS**

Nesta seção, as metodologias para os processos de epoxidação convencional e assistido por micro-ondas são descritas.

### 2.2.1. ROTAS CONVENCIONAIS DE EPOXIDAÇÃO

A epoxidação convencional foi realizada adaptada de um estudo anterior em nosso grupo de pesquisa (SUZUKI *et al.*, 2018), com pequenas modificações. No processo com catalisador heterogêneo, cinquenta gramas de óleo de soja e catalisador Amberlite IR-120 H (22,1 gramas) foram adicionados a um reator encamisado semi-batelada acoplado a um banho termostático (Lucadema - SP, Brasil) equipado com um agitador mecânico e um condensador de refluxo. Uma mistura de peróxido de hidrogênio 50% (m/m) e ácido cítrico anidro foi adicionada lentamente ao reator com o uso de uma pipeta quando a temperatura atingiu um valor especificado. Quinze testes diferentes foram realizados de acordo com a Tabela 10, variando a razão molar de insaturação para ácido cítrico para peróxido de hidrogênio (INS: CA: HP), tempos de reação e as temperaturas. O tempo zero foi definido quando a temperatura especificada foi atingida, que era cerca de 60 minutos.

Tabela 10 - Condições de Reação em uma Base de 50 gramas de Óleo de Soja em Testes para a Epoxidação com Catálise Heterogênea - Aquecimento Convencional.

Teste	Razão de INS:CA:HP	Tempo de Reação (h)	Temperatura (°C)
1	1: 0,50: 2,2	3	80
2	1: 0,50: 2,2	4	70
3	1: 0,50: 2,2	4	80
4	1: 0,50: 2,2	4	85
5	1: 0,50: 2,2	4,5	70
6	1: 0,17: 2,0	5	70
7	1: 0,33: 2,0	5	70
8	1,0: 0,50: 2,0	5	70
9	1,0: 0,50: 2,2	5	70
10	1,0: 0,5: 3,0	5	70
11	1,0: 0,50: 4,0	5	70
12	1,0: 0,50: 2,2	5	80
13	1,0: 0,50: 2,2	5,5	70
14	1,0: 0,50: 2,2	6	70
15	1,0: 0,50: 2,2	6	80

\* Razão INS:CA:HP: razão de mols de insaturação no óleo vegetal para mols de ácido cítrico (CA) para mols de peróxido de hidrogênio (HP), de acordo com o que foi adicionado ao frasco reacional.

Três diferentes estudos cinéticos de epoxidação foram realizados, usando Amberlite IR-120 como catalisador heterogêneo, ácido sulfúrico como catalisador homogêneo e um processo auto-catalisado com ácido cítrico. Duzentos e

cinquenta gramas de óleo de soja foram usados em cada teste. Uma razão molar de insaturação de ácido cítrico para peróxido de hidrogênio (INS: CA: HP) de 1,0: 0,5: 2,2 foi aplicada em todos os testes, a temperatura foi ajustada para 80 °C e as misturas de reação foram agitadas mecanicamente (500 rpm) em um reator encamisado semi-batelada acoplado a um banho termostático, equipado com um condensador de refluxo. Para a adição da mistura catalítica ao reator (peróxido de hidrogênio, ácido cítrico e catalisador externo, quando aplicável), utilizou-se uma pipeta graduada para a adição lenta ao sistema, de tal forma a evitar superaquecimento. Na abordagem de catalisador heterogêneo, 110,35 gramas de Amberlite IR-120 foram usados, e os tempos de reação variaram de 30 minutos a 5 horas; na abordagem de catalisador homogêneo, 2700 µL de ácido sulfúrico 98% m/m foram usados, e os tempos de reação foram variados de 30 minutos a 2 horas. Finalmente, no processo sem catalisador externo, os tempos de reação variaram de 30 minutos a 4,5 horas. Alíquotas de 10 mL foram retiradas do reator nos tempos especificados; as amostras foram lavadas com água destilada, extraídas com éter dietílico, roto-evaporadas para recuperação do solvente e secas overnight a 50 °C em estufa convectiva.

### 2.2.2. EPOXIDAÇÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS

O óleo de soja epoxidado com ácido cítrico foi produzido neste estudo em diferentes condições de processamento, a saber: tempo, temperatura e potência nominal. As proporções entre os reagentes foram as mesmas da rota convencional. A epoxidação com ácido cítrico foi realizada em um reator multimodo assistido por micro-ondas StartSYNTH (Milestone Inc., Estados Unidos) equipado com um agitador magnético de quartzo, um condensador de refluxo e controlador de temperatura. A agitação foi definida em 69% da capacidade máxima do equipamento ou cerca de 600 rpm. Vinte e cinco gramas de óleo de soja foram adicionados ao reator e, após 5 minutos, o tempo necessário para atingir a temperatura alvo, uma mistura catalítica composta por ácido cítrico (12,31 g), peróxido de hidrogênio (16,0 mL) e ácido sulfúrico concentrado (270 µL, 2% massa/massa) foi adicionada lentamente ao reator, o que é equivalente a uma razão molar INS: CA: HP de 1: 0,5: 2,2. A temperatura foi ajustada para 80°C, os tempos de reação variaram de 5 a 17,5 minutos e

foram testadas potências nominais de 200W, 300W e 400W. O sistema foi então resfriado com ar por 10 minutos antes da lavagem com água. Ao final do processo, 200 mL de água destilada foram adicionados ao sistema para interromper qualquer reação que ainda pudesse estar ocorrendo. Para estudar o efeito do resfriamento forçado na epoxidação, vários testes foram feitos com a adição de água destilada imediatamente após o tempo de reação ter sido concluído.

A epoxidação com ácido acético (AA) foi adaptada de estudos da literatura (BOYACÁ e BELTRÁN, 2010; PEREZ *et al.*, 2009). 4,5 mL de ácido acético glacial e 16 mL de peróxido de hidrogênio 50% wt / wt foram usados nos processos com ácido sulfúrico usado para catálise homogênea (equivalente a uma razão molar UNS: AA: HP de 1: 0,67: 2,2) e a resina de troca iônica Amberlite IR-120 (forma hidrogênio) foi usada para catálise heterogênea. As quantidades de ácido sulfúrico (98% massa/massa) e Amberlite IR-120 foram 270 µL e 5,28 gramas, respectivamente. A potência nominal foi de 200 W em todos os experimentos. Os tempos variaram de 5 a 15 minutos para catálise homogênea e de 5 a 25 minutos para catálise heterogênea, respectivamente.

As etapas de purificação foram realizadas exatamente como na rota convencional, ou seja, lavando a camada orgânica com água destilada até que o pH da água residual fosse neutro, extraíndo com éter dietílico, evaporando rotativamente o solvente e secando overnight a 50°C em estufa convectiva.

### 2.2.3. CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS EPOXIDADOS PRODUZIDOS

As amostras de óleo epoxidado produzidas foram caracterizadas empregando a determinação do índice de iodo de acordo com a norma ASTM D5554-15 (ASTM, 2015). O índice de iodo de óleo de soja foi utilizado para calcular o teor máximo teórico de oxigênio oxirano, de acordo com a equação (6):

$$O_{TM}(\%) = \left( \frac{\frac{IV_D}{EA_I}}{100 + \left( \frac{IV_D}{EA_I} \right) \cdot A_D} \right) \cdot A_D \cdot 100 \quad (6)$$

Na equação (6),  $IV_O$  é o índice de iodo do óleo vegetal,  $A_I$  é o número atômico do iodo e  $A_O$  é o número atômico do oxigênio.

A equação (7) foi usada para calcular a conversão percentual de ligações duplas, em que  $IV_O$  representa o índice de iodo do óleo de soja e  $IV_{exp}$  representa o índice de iodo do óleo de soja epoxidado.

$$DBC(\%) = 100\% \cdot \left( \frac{IV_O - IV_{exp}}{IV_O} \right) \quad (7)$$

O teor mássico de oxigênio oxirano foi determinado de acordo com o padrão AOCS Cd9-57 (AOCS, 2009). A análise do teor de oxigênio oxirano indica a eficiência do procedimento experimental, comparando os resultados com o valor máximo teórico. A equação (8) foi usada para calcular a conversão relativa em oxigênio oxirano, em que  $O_{exp}$  é o valor experimental e  $O_{TM}$  é o valor teórico máximo.

$$RCO(\%) = 100\% \cdot \frac{O_{exp}}{O_{TM}} \quad (8)$$

Todas as análises de caracterização foram realizadas em triplicata e os valores médios e desvios-padrão foram calculados.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. EPOXIDAÇÃO CONVENCIONAL

##### 3.1.1. EPOXIDAÇÃO CONVENCIONAL – CATÁLISE HETEROGÊNEA

O índice de iodo do óleo de soja determinado experimentalmente foi de  $131,8 \pm 0,4$ , semelhante ao obtido por Perez et al. (2009), de  $133,6 \pm 0,3$ . O teor máximo teórico de oxigênio oxirano, determinado pela equação (6), foi de 7,67% em massa.

O índice de iodo, a conversão de ligações duplas, o teor de oxigênio oxirano e os resultados da conversão relativa em oxirano são apresentados na Tabela 11. O teor máximo de oxigênio oxirano, 5,26%, foi obtido na amostra 3, com insaturação de ácido cítrico para razão molar de peróxido de hidrogênio (INS: CA: HP) de 1: 0,5: 2,2, uma temperatura de 80 °C e tempo de reação de 4 horas. Foi observado que tempos de reação mais elevados aumentaram a conversão de

ligações duplas, mas não aumentaram o teor de oxigênio oxirano (amostras 12 e 15), o que é uma evidência de abertura do anel do oxirano. Quando o tempo atingiu mais de 6 horas, a mistura reacional teve viscosidade aumentada e início de solidificação, o que pode ser devido à polimerização do epóxi com ácido cítrico, conforme estudado por alguns pesquisadores (ALTUNA, PETTARIN e WILLIAMS, 2013; GOGOI *et al.*, 2015a).

Tabela 11 - Resultados da Epoxidação Convencional de Óleo de Soja com Ácido Cítrico e Amberlite IR-120 H como catalisador.

Amostra	Razão de INS:CA:HP	Tempo de Reação (h)	Temperatura (°C)	Conversão de Ligações Duplas (%)	Conversão Relativa em Oxirano (%)
1	1: 0,50: 2,2	3	80	72,2 ± 0,8	62,5 ± 0,5
2	1: 0,50: 2,2	4	70	43,6 ± 0,8	23,1 ± 0,2
3	1: 0,50: 2,2	4	80	83 ± 2	68,6 ± 0,3
4	1: 0,50: 2,2	4	85	71,8 ± 0,2	57,0 ± 0,2
5	1: 0,50: 2,2	4,5	70	44,3 ± 0,4	33,4 ± 0,1
6	1: 0,17: 2,0	5	70	50,0 ± 0,5	13,44 ± 0,02
7	1: 0,33: 2,0	5	70	51 ± 1	23,1 ± 0,2
8	1,0: 0,50: 2,0	5	70	51,9 ± 0,5	44,6 ± 0,2
9	1,0: 0,50: 2,2	5	70	66,1 ± 0,4	58,7 ± 0,7
10	1,0: 0,5: 3,0	5	70	52,3 ± 0,2	45,5 ± 0,3
11	1,0: 0,50: 4,0	5	70	44,1 ± 0,5	25,7 ± 0,1
12	1,0: 0,50: 2,2	5	80	90,6 ± 0,5	66,5 ± 0,4
13	1,0: 0,50: 2,2	5,5	70	70,4 ± 0,5	32,96 ± 0,04
14	1,0: 0,50: 2,2	6	70	73,7 ± 0,7	56,2 ± 0,8
15	1,0: 0,50: 2,2	6	80	93 ± 1	56,2 ± 0,8

\* Razão INS:CA:HP: razão de mols de insaturação no óleo vegetal para mols de ácido cítrico (CA) para mols de peróxido de hidrogênio (HP), de acordo com o que foi adicionado ao frasco reacional.

Pode-se também comparar as amostras 2 e 3, nas quais o mesmo tempo de reação (4 horas) e as mesmas quantidades de reagentes foram adicionados ao frasco de reação, mas a temperatura mudou de 70 °C para 80 °C. A conversão

das ligações duplas aumentou de 43,6% para 82,6%, e a conversão média para oxigênio oxirano aumentou de 23% para 68%. Especificamente, 80 °C tende a favorecer a reação de epoxidação em detrimento de outras reações, como a reação de abertura do anel de oxirano, por exemplo. O aumento da temperatura para 85 °C (amostra 4) não favoreceu a produção do grupo epóxi e nem a conversão de ligações duplas.

É possível comparar as amostras 6, 7 e 8, nas quais o tempo de reação foi de 5 horas, a temperatura foi de 70 °C e as razões molares de insaturação de ácido cítrico para peróxido de hidrogênio foram de 1: 0,17: 2,0, 1: 0,33: 2,0 e 1: 0,5: 2,0). Quantidades maiores de ácido cítrico favoreceram a reação de epoxidação e a conversão de ligações duplas. Esse resultado está de acordo com os valores de pKa para ácido cítrico: 3,15, 4,76 e 6,40 (HAYNES; LIDE, 2012). Embora o ácido cítrico exiba três grupos carboxílicos em sua estrutura, apenas um é reativo o suficiente para contribuir significativamente para a oxidação de Prileschajew.

Por fim, pode-se comparar as amostras 9, 10 e 11, nas quais a única diferença foi a quantidade de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Na amostra 9, 2,2 mols de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por mol de insaturação foram suficientes para dissolver rapidamente a quantidade desejada de ácido cítrico. Quando o volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi aumentado ainda mais (amostras 10 e 11), nem a conversão das ligações duplas nem a conversão relativa em oxirano aumentaram.

O perfil cinético para a epoxidação convencional assistida por Amberlite IR-120 está representado na Figura 8. A conversão relativa máxima para oxirano foi de 68% em um tempo de reação de 4 horas. Se o processo continua a partir deste ponto, a conversão de ligações duplas aumenta, mas a conversão para oxirano diminui, com aumento considerável da viscosidade, o que são evidências do processo de abertura do anel de epóxi.

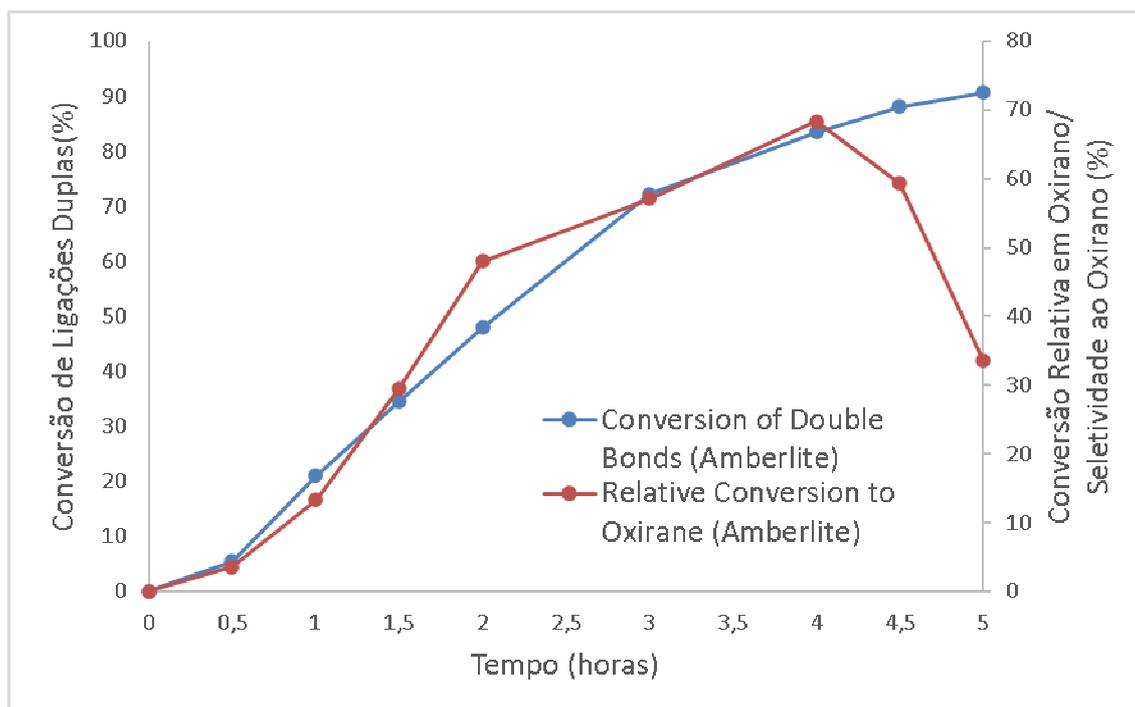


Figura 8 - Perfil Cinético para Epoxidação com Ácido Cítrico e Amberlite IR-120 H como catalisador. Condições operacionais: razão INS: CA: HP de 1,0: 0,5: 2,2 e temperatura 80 °C.

### 3.1.2. EPOXIDAÇÃO CONVENCIONAL – SEM CATALISADOR

De acordo com um estudo anterior em nosso grupo de pesquisa, a epoxidação convencional com ácido cítrico pode ser realizada sem um catalisador (SUZUKI, ANDREIA H. *et al.*, 2018). Um estudo cinético preliminar foi realizado para entender melhor como o tempo influencia o processo de epoxidação sem a resina de troca iônica devido à capacidade do ácido cítrico de auto-catalisar a reação de per-hidrólise para produzir o ácido peroxicítrico, que favorece o processo de epoxidação. Essa capacidade está associada em parte ao seu valor mais baixo de primeiro pKa ( $pK_{a1} = 3,13$ ) em comparação com o ácido acético ( $pK_a = 4,756$ ) (HAYNES e LIDE, 2012). O ácido fórmico ( $pK_a = 3,75$ ) (HAYNES; LIDE, 2012) também é capaz de auto-catalisar a reação de per-hidrólise (BHALERAO *et al.*, 2016; CAMPANELLA, FONTANINI e BALTANAS, 2008; WU *et al.*, 2016).

Estudos de síntese de ácido peroxicítrico (PCA) na literatura são pouco frequentes na literatura. Ferdousi e colaboradores (FERDOUSI *et al.*, 2006)

sintetizaram PCA usando ácido cítrico e peróxido de hidrogênio com ácido sulfúrico como catalisador e sem catalisador. A concentração final de PCA foi significativamente menor quando nenhum catalisador foi usado. Esta é uma evidência de que a auto-catálise da produção de PCA pelo cítrico também pode ser explicada por considerações de equilíbrio químico e princípio de Le Chatelier. No processo aqui apresentado, o PCA é produzido na reação de per-hidrólise (discutida no capítulo 1), catalisada pelo próprio ácido cítrico. Uma vez que o PCA é produzido, ele é consumido rapidamente na reação de epoxidação, o que muda o equilíbrio na reação de per-hidrólise para a direita de acordo com o Princípio de Le Chatelier, contribuindo para a continuidade do processo.

Os resultados do índice de iodo e da determinação do teor de oxigênio oxirano são apresentados graficamente na Figura 9.

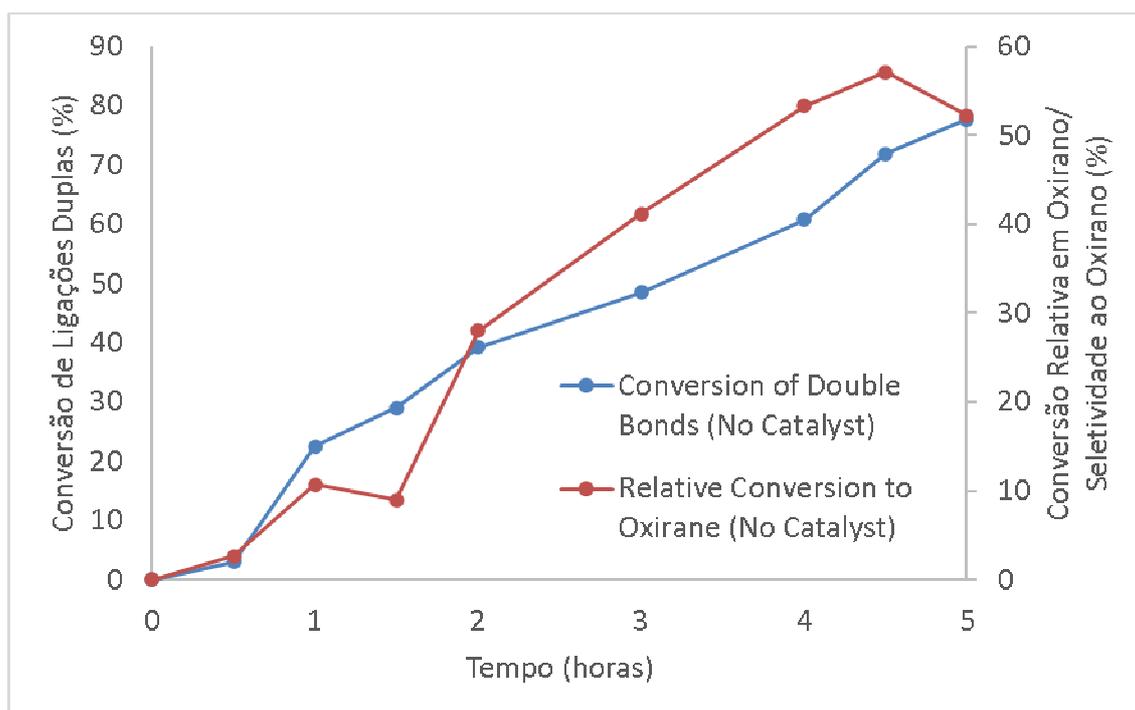


Figura 9 - Perfil Cinético para Epoxidação com Ácido Cítrico sem catalisador externo. Condições operacionais: razão INS: CA: HP de 1,0: 0,5: 2,2 e temperatura 80 °C.

Os resultados mostrados na Figura 9 demonstram que a maior conversão relativa para oxirano foi obtida em 4,5 horas, 57%, o que representa uma redução significativa em relação aos testes anteriores, nos quais foi utilizada a resina de

troca iônica Amberlite IR-120 (forma de hidrogênio) (amostra 3 na Tabela 11). Embora o teor de epóxido tenha diminuído com a eliminação do catalisador, o custo de produção também diminuiu, assim como a produção de resíduos. Por exemplo, há uma redução no consumo de água durante as etapas de lavagem em comparação com os processos catalisados por ácido. Se a reação continuar após 4,5 horas, ocorre uma redução no teor de oxigênio e na seletividade do oxirano, provavelmente devido à abertura do anel do epóxido com a formação de polióis, e também por reações de reticulação, uma vez que o ácido cítrico tem sido estudado como agente de cura (ALTUNA, PETTARIN e WILLIAMS, 2013; GOGOI *et al.*, 2015a). Esse perfil cinético está de acordo com a tendência obtida por Wu e colaboradores no estudo da epoxidação por aquecimento convencional com ácido fórmico e sem catalisador (WU *et al.*, 2016).

### 3.1.3. EPOXIDAÇÃO CONVENCIONAL – CATÁLISE HOMOGÊNEA

Os resultados de epoxidação convencional com ácido cítrico e ácido sulfúrico como catalisador são mostrados graficamente na Figura 10.

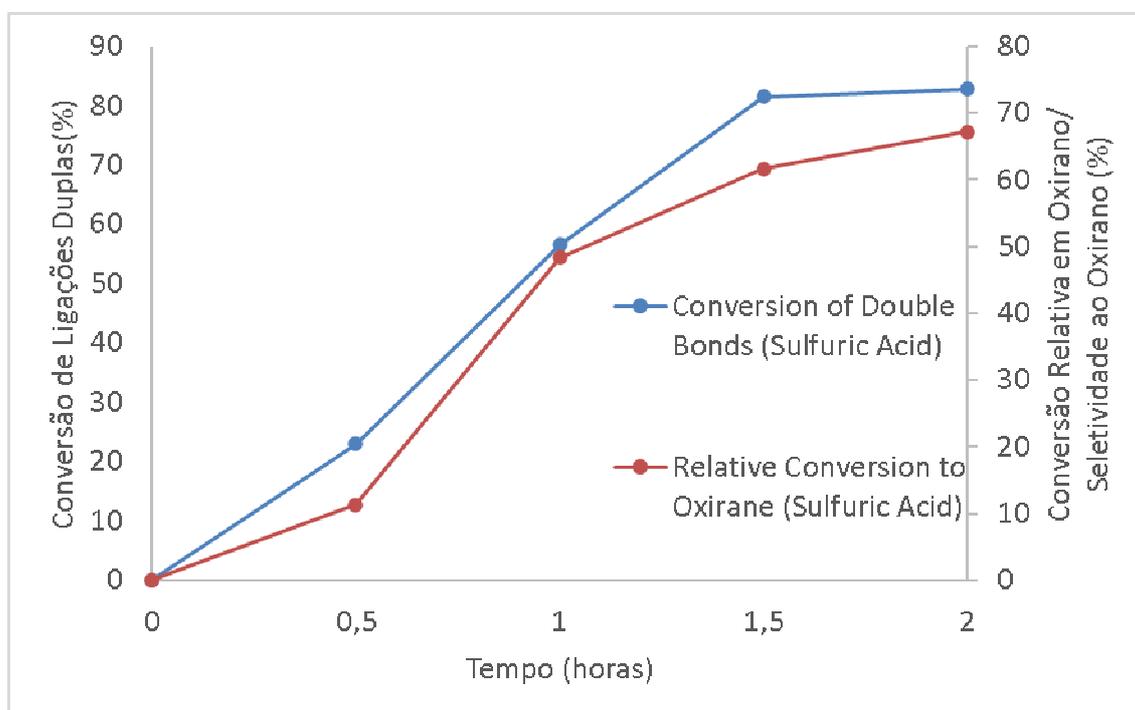


Figura 10 - Perfil Cinético para Epoxidação com Ácido Cítrico e ácido sulfúrico como catalisador. Condições operacionais: razão INS: CA: HP de 1,0: 0,5: 2,2 e temperatura 80 °C.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 10, observa-se que, com o ácido sulfúrico como catalisador, os tempos de reação podem ser reduzidos significativamente em comparação com a catálise heterogênea e o processo sem o catalisador discutido anteriormente. Um teor de oxigênio oxirano relativamente alto foi obtido em 2 horas, 5,15% m/m, que é 4% menor que o valor máximo obtido com o catalisador heterogêneo Amberlite IR-120 H, que é mais caro que o ácido sulfúrico tanto no mercado local quanto no mercado internacional, embora a quantidade comprada possa afetar o preço. No entanto, o tempo de reação foi reduzido em 56%. O valor máximo na catálise homogênea é 18% maior do que o valor máximo sem o catalisador, que foi de 4,38% m/m. A reação é mais rápida quando a catálise de ácido sulfúrico é usada, em comparação com as outras abordagens. Uma tendência semelhante foi mostrada no estudo de Kuranska e colaboradores (2019). Isso pode estar associado à força do catalisador ácido (DINDA *et al.*, 2008) e também à concentração do catalisador no sistema (ABOLINS *et al.*, 2020). Em nosso estudo, devido à velocidade de agitação, é possível inferir que o processo é controlado por transferência de massa (GOUD, PRADHAN e PATWARDHAN, 2006), em que um catalisador homogêneo é mais eficaz na redução das restrições de transferência de massa. Quando o tempo de reação ultrapassa 2 horas, a viscosidade começa a aumentar rapidamente, levando à solidificação da mistura.

Boyacá e Beltrán (2010) estudaram a epoxidação com ácido sulfúrico e ácido acético, obtendo um teor de oxigênio oxirano de 6,4% m/m em 2,3 horas. O teor de oxigênio oxirano para epoxidação com ácido cítrico também foi inferior aos valores obtidos em outros estudos quando os ácidos acético (KIM e SHARMA, 2012; LAGE *et al.*, 2014; PEREZ *et al.*, 2009) e fórmico (GALLI *et al.*, 2014; MEADOWS *et al.*, 2018; MUSIK, MILCHERT e MALARCZYK-MATUSIAK, 2018) são empregados como transportadores de oxigênio, provavelmente devido a restrições de impedimento estérico.

Pode-se comparar os perfis cinéticos mostrados nas Figuras 8 a 10. Amberlite IR-120 foi o catalisador mais seletivo e também o que levou a uma maior conversão relativa em oxirano. Isso pode ser em parte devido às reações catalisadas por ácido que ocorrem apenas nos poros da resina de troca iônica, e é

mais difícil para o óleo de soja epoxidado entrar nesses poros. Neste sentido, uma vez que o grupo epóxi é formado, a abertura de anel oxirano será mais difícil de ocorrer na catálise heterogênea. Quando nenhum catalisador foi usado, a conversão relativa em oxirano foi de no máximo 57%, que é menor do que as conversões relativas obtidas com processos catalisados por ácido, nos quais foram obtidas conversões próximas a 70%.

A epoxidação com ácido acético e ácido fórmico resulta em maiores teores de oxigênio oxirano e maiores conversões para oxirano do que o processo com ácido cítrico. Quando o ácido acético é usado como um carregador de oxigênio para a produção de óleo de soja epoxidado, conversões relativas para oxirano na faixa de 80 a 93% foram reportadas (BOYACÁ e BELTRÁN, 2010; KIM e SHARMA, 2012; LAGE *et al.*, 2014; PEREZ *et al.*, 2009; SINADINOVIC-FISER *et al.*, 2001); quando o ácido fórmico é aplicado, as conversões relativas para oxirano estão acima de 80% (CAMPANELLA, FONTANINI e BALTANAS, 2008; MUSHTAQ *et al.*, 2011). No entanto, o ácido cítrico pode auto-catalisar a reação de epoxidação da mesma forma que o ácido fórmico e diferentemente do ácido acético e do ácido propiônico. A capacidade de auto-catálise na reação de epoxidação para um transportador de oxigênio depende da constante de dissociação (pKa), já que o primeiro pKa do ácido cítrico é 3,13 e o pKa do ácido fórmico é 3,75. Ambos demonstraram ser capazes de auto-catalisar a reação de epoxidação. Em contraste, nem o ácido acético nem o ácido propiônico atuam da mesma forma, pois os valores de pKa para esses ácidos carboxílicos são 4,756 e 4,87, respectivamente (HAYNES e LIDE, 2012).

### **3.2. EPOXIDAÇÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS**

Diferentemente da rota convencional, a epoxidação com ácido cítrico sem catalisador não teve os resultados esperados em nosso sistema de micro-ondas, provavelmente devido às limitações de transferência de massa. Aguilera *et al.* (AGUILERA *et al.*, 2016) afirmaram que a agitação rápida é essencial para a epoxidação, pois uma emulsão completa deve ser formada para reduzir as restrições de transferência de massa. Piccolo e colaboradores (2018) mostraram que a velocidade de agitação limite para epoxidação é cerca de 250 - 300 rpm;

abaixo de 250 rpm, as fases orgânica e aquosa são totalmente segregadas e os rendimentos de epoxidação são muito baixos. No entanto, o limite real de velocidade de agitação depende de alguns fatores, como o diâmetro do impelidor e o volume da mistura reagente. Com efeito, o ácido cítrico é altamente solúvel em água e, então, tende a permanecer na fase aquosa, não na fase de óleo. Provavelmente, o ácido peroxicítrico formado *in situ* na catálise homogênea é mais solúvel no óleo; assim, a epoxidação é facilitada. O equipamento de micro-ondas utilizado no presente estudo inclui um sistema de agitação magnética, que não é tão eficiente quanto o agitador mecânico usado no processo de aquecimento convencional, principalmente quando a viscosidade aumenta à medida que a reação de epoxidação continua.

Nos primeiros testes de epoxidação por micro-ondas, as amostras foram forçadas a resfriar imediatamente com a adição de água destilada ao sistema. Quaisquer reações que ainda possam estar em andamento no reator são interrompidas (COONEY, 2009). Diferentes potências nominais foram testadas e os resultados são apresentados, de forma resumida, na Tabela 12.

Tabela 12 - Resultados Globais para Epoxidação Assistida por Micro-Ondas com Ácido Cítrico, Ácido Sulfúrico e Catálise Homogênea, com resfriamento imediato com água.

Potência Nominal (W)	Tempo (min)	Consumo Máximo de Energia	Índice de Iodo (g I <sub>2</sub> /100 g amostra)	Teor Médio de Oxigênio Oxirano (%)	Conversão de Ligações Duplas (%)	Conversão Relativa em Oxirano (%)
200	15	50 W.h (180 kJ)	87,7 ± 0,4	2,355 ± 0,005	33,4 ± 0,3	30,73 ± 0,03
200	18	60 W.h (216 kJ)	78,3 ± 0,3	2,882 ± 0,008	40,5 ± 0,2	37,62 ± 0,05
200	21	70 W.h (252 kJ)	70,4 ± 0,3	3,320 ± 0,007	46,6 ± 0,2	43,32 ± 0,04
200	24	80 W.h (288 kJ)	39,3 ± 0,3	4,24 ± 0,01	70,1 ± 0,2	55,25 ± 0,08
300	15	75 W.h (270 kJ)	73,3 ± 0,1	3,13 ± 0,02	44,36 ± 0,09	40,7 ± 0,1
300	18	90 W.h (324 kJ)	70,0 ± 0,1	3,286 ± 0,008	46,8 ± 0,1	42,81 ± 0,05
300	21	105 W.h (378 kJ)	66,8 ± 0,4	3,46 ± 0,06	49,3 ± 0,3	45,3 ± 0,4
300	24	120 W.h (432 kJ)	60 ± 3	3,653 ± 0,003	54 ± 2	47,62 ± 0,02
400	15	100 W.h (360 kJ)	92,3 ± 0,6	1,99 ± 0,02	29,9 ± 0,4	25,9 ± 0,1
400	18	120 W.h (432 kJ)	78,3 ± 0,3	2,735 ± 0,007	40,5 ± 0,2	35,69 ± 0,04
400	21	140 W.h (504 kJ)	54,2 ± 0,3	3,951 ± 0,009	58,9 ± 0,2	51,48 ± 0,06
400	24	160 W.h (576 kJ)	45,9 ± 0,4	4,169 ± 0,004	65,2 ± 0,3	54,39 ± 0,03

O melhor resultado obtido em termos de conversão de oxigênio oxirano e ligações duplas foi em 24 minutos para a potência de 200 W. Nesse caso, o consumo de energia é de no máximo 288 kJ. Claramente, quanto mais longo for o tempo de reação, maior será a conversão da ligação dupla e maior será a conversão relativa em oxirano. Porém, não existe um padrão claro comparando os mesmos tempos e diferentes potências, principalmente quando a potência é aumentada para 400 W. Esse comportamento se deve ao fato de este equipamento de micro-ondas trabalhar com uma curva de temperatura. Quando a temperatura atinge um valor especificado, neste caso, 80 °C, a potência real é gradualmente diminuída para manter a temperatura em torno do ponto de ajuste. A potência nominal de 200 W foi suficiente para aquecer a mistura de reação a 80 °C e, por isso, 200 W foi selecionado como padrão para os seguintes testes.

A Tabela 13 apresenta os resultados da epoxidação com ácido cítrico assistida por micro-ondas com catálise homogênea e tempo de resfriamento de 10 minutos com ar no interior do equipamento. Durante esse tempo, a agitação magnética continuou. A reação de epoxidação continua claramente durante esses 10 minutos.

Tabela 13 - Resultados Globais para Epoxidação Assistida por Micro-Ondas com Ácido Cítrico, com Catálise Homogênea, Potência Nominal de 200W e resfriamento com ar por 10 minutos.

Tempo (min)	Consumo Máximo de Energia	Índice de lodo (g I <sub>2</sub> /100 g amostra)	Teor Médio de Oxigênio Oxirano (%)	Conversão de Ligações Duplas (%)	Conversão Relativa em Oxirano (%)
5	16,7 W.h (60,0 kJ)	73,09 ± 0,08	2,82 ± 0,06	44,53 ± 0,06	35,9 ± 0,4
10	33,3 (120 kJ)	39,79 ± 0,09	3,92 ± 0,03	69,80 ± 0,07	51,5 ± 0,2
12,5	41,7 (150 kJ)	34,9 ± 0,1	4,621 ± 0,001	73,5 ± 0,1	60,24 ± 0,01
15	50,0 (180 kJ)	30,1 ± 0,3	4,848 ± 0,006	77,2 ± 0,3	63,31 ± 0,04
17,5	58,3 (210 kJ)	25,6 ± 0,7	3,604 ± 0,007	80,6 ± 0,6	46,90 ± 0,05

No grupo de experimentos apresentado na Tabela 13, o melhor resultado foi obtido em 15 minutos, com teor de oxigênio oxirano igual a 4,848%. O consumo de energia pode ser estimado em no máximo 180 kJ, o que representa uma redução significativa em relação à rota convencional. Para efeito de comparação, o banho termostático utilizado neste estudo aquece 13 litros de água de 25 °C a 80 °C. Considerando a capacidade térmica da água de 4,186 kJ/kg-K e densidade da água 1000 kg/m<sup>3</sup> pela simplicidade, o consumo de energia apenas para aquecer a referida quantidade de água é estimado em quase 3.000 kJ, ou 833,3 W.h. Esses cálculos não consideram a energia necessária para manter o equipamento de micro-ondas ligado; no entanto, como nenhum aquecimento externo é necessário, é possível economizar a quantidade de energia empregada para aquecer banhos termostáticos e outros instrumentos. Portanto, além de reduzir significativamente o tempo de reação, o consumo de energia usando a epoxidação assistida por micro-ondas é de cerca de 94%. A polimerização do anel de oxirano, uma reação paralela, possivelmente ocorre com ácido cítrico em solução aquosa, como foi demonstrado em uma série de estudos (ALTUNA,

PETTARIN e WILLIAMS, 2013; GOGOI *et al.*, 2015a). Isso explica em parte porque a última resina produzida não se dissolveu em nenhum dos solventes orgânicos comuns, isto é, clorofórmio, éter dietílico, acetona, ciclohexano etc.

Comparando as Tabelas 12 e 13, é possível observar que o resfriamento com ar dentro do reator de micro-ondas desempenha um papel vital na epoxidação, pois o teor de oxigênio oxirano diminuiu de 4,85% para 4,24% m/m, correspondendo a um 12,5 % redução. O resfriamento forçado dentro do equipamento aumenta a conversão em oxirano, aumenta a conversão de ligações duplas e permite uma redução de 37% no consumo de energia de micro-ondas. Mais estudos são necessários para entender melhor esse efeito, com diferentes tempos de resfriamento forçado por ar. Em parte, esse comportamento pode ser explicado pelo tempo adicional em temperaturas um pouco mais elevadas.

Os resultados de um estudo preliminar com epoxidação de óleo de soja com ácido acético e ácido sulfúrico como catalisador são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Resultados globais para epoxidação assistida por micro-ondas com Ácido Acético e Catálise Homogênea, com potência nominal de 200 W e circulação de ar forçada por 10 minutos.

Teste	Máximo Consumo de Energia Estimado	Tempo (minutos)	Temperatura (°C)	Teor de Oxigênio Oxirano (%)	Conversão Relativa em Oxirano (%)
1	16,7 W.h (60 kJ)	5	70 ± 2	6,00 ± 0,04	78,2 ± 0,5
2	33,3 W.h (120 kJ)	10	70 ± 2	6,578 ± 0,001	85,8 ± 0,02
3	50 W.h (180 kJ)	15	70 ± 2	5,53 ± 0,01	72,1 ± 0,1

Analisando os resultados da Tabela 14, observa-se que 10 minutos são suficientes para promover uma alta formação de epóxido, uma vez que o teor máximo de oxigênio oxirano é maior do que o obtido no estudo de Boyacá e Beltrán (2010). O teor máximo de oxigênio oxirano de 7,67% não é atingível por este processo de catálise homogênea, o que pode ser em parte devido ao controle e seletividade reduzidos da catálise homogênea em comparação com a catálise heterogênea. Se a reação continua por um tempo adicional, outros

compostos secundários são provavelmente formados por reações colaterais, pois o teor de oxigênio oxirano é reduzido para 5,5% após 15 minutos. O tempo de reação em relação ao processo de aquecimento convencional (BOYACÁ; BELTRÁN, 2010) foi reduzido de 2,3 horas para apenas 10 minutos. O consumo de energia neste processo de micro-ondas é estimado em 120 kJ. No estudo de Leveneur et. al. (LEVENEUR *et al.*, 2014), que envolve a epoxidação de ácido oleico com ácido acético, uma conversão de 80% do ácido oleico foi obtida após 5 horas sob irradiação de micro-ondas com uma média de 10 W de potência absorvida. Assim, é possível estimar o consumo total de energia de micro-ondas em 180 kJ.

Os resultados de um estudo preliminar com epoxidação de óleo de soja com ácido acético e Amberlite IR-120 H como um catalisador são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Resultados Globais para Epoxidação Assistida por Micro-Ondas com Ácido Acético e Catálise Heterogênea com Amberlite IR-120, potência nominal de 200 W e resfriamento com ar por 10 minutos.

Teste	Consumo Máximo de Energia	Tempo (minutos)	Temperatura (°C)	Teor de Oxigênio Oxirano (%)	Conversão Relativa em Oxirano (%)
1	16,7 W.h (60 kJ)	5	70 ± 2	2,49 ± 0,02	32,5 ± 0,3
2	33,3 W.h (120 kJ)	10	70 ± 2	4,53 ± 0,01	59,1 ± 0,1
3	50 W.h (180 kJ)	15	70 ± 2	5,43 ± 0,03	70,8 ± 0,4
4	66,7 W.h (240 kJ)	20	70 ± 2	6,045 ± 0,001	78,83 ± 0,01
5	83,3 W.h (300 kJ)	25	70 ± 2	6,59 ± 0,01	85,9 ± 0,2

A partir dos resultados apresentados na Tabela 15, verifica-se que a epoxidação com ácido acético e com catalisador heterogêneo ocorre mais lentamente do que com catalisador homogêneo, como esperado. Esse resultado é coerente com a literatura, conforme Pérez et al. (2009) obtiveram a maior conversão com catálise heterogênea em 5 horas e Boyacá e Beltrán (2010) obtiveram a maior conversão em 2,3 horas quando o ácido sulfúrico foi empregado como catalisador.

Na catálise heterogênea, após 25 minutos de irradiação de micro-ondas, obtém-se um teor de oxigênio oxirano de 6,59% m/m, o que representa uma alta conversão em oxirano. Se for dado mais tempo ao sistema, provavelmente o teor de oxigênio oxirano aumentará, mas é importante considerar o custo e o consumo de energia desse tempo adicional ao processo. Uma vantagem importante da catálise heterogênea em relação à catálise homogênea é a redução do custo nas etapas de separação e maior seletividade (COONEY, 2009). No entanto, um ácido mineral costuma ser mais barato do que uma resina de troca iônica, sendo geralmente preferido em escala industrial (BOYACÁ e BELTRÁN, 2010; DANOV *et al.*, 2017).

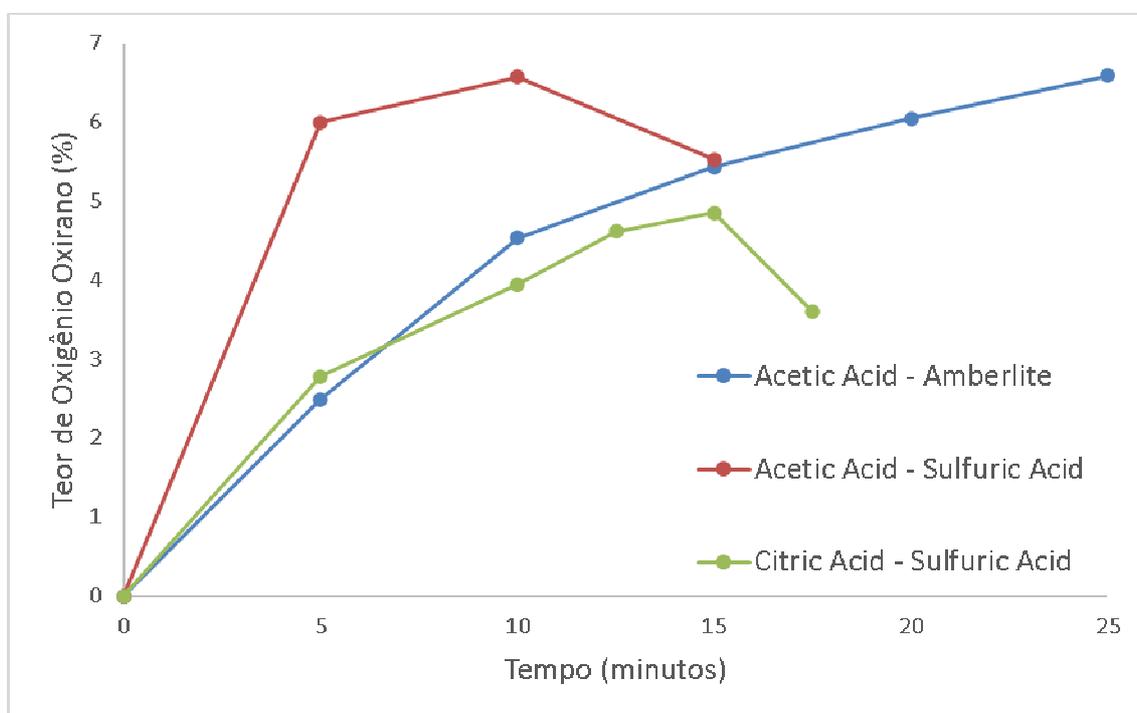


Figura 11 - Teor de Oxigênio Oxirano vs Tempo para Diferentes Condições de Processamento (Resfriamento Forçado com Ar).

A Figura 11 mostra uma comparação entre a epoxidação com ácido cítrico e ácido acético sob irradiação de micro-ondas. Pode-se observar que o teor de oxigênio oxirano é maior quando o ácido acético é utilizado, o que é desejável para aplicações como materiais compósitos estruturais que requerem maior rigidez após o processo de cura (ESPINOZA-PEREZ *et al.*, 2011; SUZUKI *et al.*, 2016). No entanto, para aplicações na indústria de alimentos, por exemplo,

oxigênio oxirano e rigidez podem não são os parâmetros mais críticos, mas é crucial diminuir a toxicidade do produto, e neste sentido a substituição do ácido acético por ácido cítrico é positiva. Bueno-Ferrer e colaboradores (BUENO-FERRER, GARRIGOS e JIMENEZ, 2010) publicaram um estudo em que o óleo de soja epoxidado é utilizado para estabilizar o cloreto de polivinila (PVC) na produção de filmes para a indústria alimentícia. Outra aplicação para resinas epóxi é como plastificante. Yang e colaboradores (YANG *et al.*, 2014) demonstraram a viabilidade da aplicação de óleo de soja epoxidado para a produção de filmes com etilcelulose. Resíduos de cozimento de óleo de soja epoxidado foram aplicados como plastificante no estudo de Suzuki e colaboradores (SUZUKI *et al.*, 2018), para produzir filmes de PVC.

Uma comparação com outros estudos envolvendo a epoxidação assistida por micro-ondas é mostrada na Tabela 16.

Tabela 16 - Avaliação Comparativa com Outros Estudos de Epoxidação Assistida por Micro-Ondas publicados na Literatura.

Matéria-Prima	Carregador de Oxigênio / Catalisador	Tempo de Reação / Potência / Temperatura	Conversão Relativa em Oxirano	Toxicidade(qual.)	Consumo Máximo Estimado de Energia (kJ) (**)	Referência
Óleo de Soja	Ácido Cítrico / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15 min / 200 W / 80°C	63 %	Baixa	180 kJ	Este estudo
Óleo de Soja	Ácido Acético / Amberlite IR-120 H	25 min / 200 W / 70°C	85,9 %	Alta	300 kJ	Este estudo
Óleo de Soja	Ácido Acético / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10 min / 200 W / 70°C	85,8 %	Alta	120 kJ	Este estudo
Óleo de Soja	Ácido Acético / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	90 min / NM / 70 °C	90 %	Alta	–	(PICCOLO <i>et al.</i> , 2018)
Óleo de Soja	Ácido Acético / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	210 min / 20,9 W / 60 °C	100 % (estimado)	Alta	263 kJ	(VIANELLO <i>et al.</i> , 2018)
Ácido Oleico	Ácido Acético / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	300 min / 10 W / 70 °C	85 % (*)	Alta	180 kJ	(LEVENEUR <i>et al.</i> , 2014)
Ácido Oleico	Ácido Propiônico / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	300 min / 10 W / 70 °C	80 % (*)	Alta	180 kJ	(LEVENEUR <i>et al.</i> , 2014)
Ácido Oleico	Ácido Acético / Amberlite IR-120 H	360 min / NM / 50 °C	55 %	Alta	–	(AGUILERA <i>et al.</i> , 2018)

(\*): Conversão de Ligações Duplas

(\*\*) Consumo Máximo de Energia de Micro-Ondas baseado na potência inicial do equipamento.

NM: não mencionado.

Pode-se observar a partir da Tabela 16 que os resultados são compatíveis com outros estudos publicados na literatura, principalmente no caso da epoxidação com ácido acético, e o tempo de reação é significativamente reduzido quando se utiliza a irradiação por micro-ondas. Leveneur e colaboradores (2014)

alcançaram uma conversão de 85% de oxirano usando ácido sulfúrico como catalisador e ácido acético como transportador de oxigênio. No último estudo, o tempo de reação foi de 300 minutos para uma potência média absorvida de 10 W; assim, estima-se o consumo de energia de 180 kJ. Embora o teor de oxigênio oxirano seja menor do que outros métodos de epoxidação quando o ácido cítrico é usado, é essencial considerar a redução do tempo e do consumo de energia com micro-ondas e uma possível redução de custo pela eliminação de um catalisador nas etapas de purificação para a epoxidação convencional. Além disso, o ácido cítrico é menos tóxico do que outros transportadores de oxigênio comuns, como o ácido fórmico e o ácido acético. O teor de oxigênio oxirano pode ser aumentado com a adição do catalisador Amberlite IR-120 H, embora o custo do catalisador deva ser considerado de acordo com a aplicação final. A principal desvantagem da epoxidação com ácido cítrico sem um catalisador é a restrição de transferência de massa devido à presença de uma fase aquosa e uma fase oleosa, que pode ser tratada com um catalisador eficaz ou um sistema de agitação robusto.

Em termos de catalisador, o ácido sulfúrico é mais barato do que Amberlite IR 120 H e é mais fácil de comprar com fornecedores de reagentes locais, além de que o óleo de soja epoxidado industrial em geral é produzido com ácido sulfúrico (DANOV *et al.*, 2017). No entanto, o ácido sulfúrico é corrosivo para equipamentos à base de ferro e, portanto, requer materiais construtivos mais caros (BOYACÁ e BELTRÁN, 2010; DANOV *et al.*, 2017).

Quando reticulados com um endurecedor, os óleos vegetais epoxidados produzidos com ácido cítrico tendem a ser mais flexíveis do que os produzidos com ácido fórmico e ácido acético devido a uma menor densidade de reticulação (SUE *et al.*, 2000), o que leva à formação de estruturas mais lineares e cadeias mais flexíveis. No entanto, a aplicação mais comum de óleos vegetais epoxidados é no revestimento de superfícies, principalmente na produção de poliuretanos e polióis (SUZUKI *et al.*, 2016), em que a rigidez não é o parâmetro mais importante.

#### 4. CONCLUSÕES PARCIAIS

O ácido cítrico foi demonstrado como um transportador de oxigênio eficiente para a epoxidação. Na rota convencional, obteve-se uma conversão apreciável sem a necessidade de adição de um catalisador ácido, permitindo a redução dos custos do processo. Esta capacidade do ácido cítrico está relacionada a um valor de pKa mais baixo em comparação com o ácido acético; no entanto, o ácido cítrico traz maior impedimento estérico ao processo por ter estrutura mais ramificada e a possibilidade de conversão do limite de reticulação em oxigênio oxirano. Nesse sentido, a epoxidação sem catalisador permite uma redução significativa no consumo de água durante as etapas de lavagem. Os riscos térmicos também podem ser reduzidos pela substituição do ácido acético ou do ácido fórmico pelo ácido cítrico, que é menos volátil e menos reativo devido ao impedimento estérico. A tecnologia de micro-ondas foi aplicada com sucesso para reduzir o tempo de epoxidação, e os tempos de reação foram diminuídos de 4 horas para apenas 15 minutos na epoxidação com ácido cítrico e de 2,3 horas para 10 minutos na epoxidação com ácido acético usando uma catálise homogênea. Além disso, o aquecimento por micro-ondas permitiu uma redução significativa no consumo de energia na epoxidação do óleo de soja, estimado em até 94%. Foi demonstrado que o resfriamento forçado a ar após cessar a irradiação de micro-ondas até a temperatura ambiente foi um parâmetro de controle crítico para aumentar a conversão em epóxido.

## **CAPÍTULO 4 : PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS COMPÓSITOS À BASE DE ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO E CAPIM ELEFANTE – AVALIAÇÃO DO EFEITO DE DIFERENTES PRÉ-TRATAMENTOS**

Fernando C. LAGE<sup>1</sup>; Almir. S. NETO<sup>2</sup>; e Leandro S. OLIVEIRA<sup>1</sup>

1 Universidade Federal de Minas Gerais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

2 Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, CEFET-MG. Departamento de Metalurgia e Química.

**RESUMO:** Materiais compósitos de fontes renováveis foram produzidos com óleo de soja epoxidado como matriz, reforçado com materiais à base de capim elefante (*Pennisetum Purpureum* Schum). O capim elefante é um material lignocelulósico que apresenta fibras longas de celulose com alta razão de aspecto, o que torna o material um excelente candidato para a preparação de um material compósito. Porém, é importante realizar um pré-tratamento de deslignificação e uma remoção parcial da fração hemicelulósica para tornar as fibras de celulose mais acessíveis, melhorando a adesão matriz - fibra. Nesse estudo, foram realizados diferentes pré-tratamentos de deslignificação: o processo Milox, um tratamento com clorito de sódio acidificado e um tratamento com hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio. O tratamento com hipoclorito de sódio foi o mais eficiente em termos de deslignificação, levando a uma remoção de 86% da lignina; entretanto, apresentou redução da estabilidade térmica em relação ao controle de capim-elefante, o que não foi observado para os demais tratamentos. Na preparação dos materiais compósitos, um misturador de alto cisalhamento foi empregado para promover uma quebra no tamanho das partículas de reforço e uma melhor dispersão entre fibra e resina. Os ensaios de tração mostraram que tanto o módulo de elasticidade quanto a resistência à tração aumentaram significativamente quando comparados à resina pura, assim como houve uma redução no percentual de alongamento. Esses resultados indicam que o grau de cura provavelmente aumentou com a adição de fibras naturais, devido ao aparente aumento da rigidez.

**Palavras-chave:** Materiais Compósitos, Capim Elefante, Celulose, Pré-Tratamentos.

## 1. INTRODUÇÃO

Os materiais compósitos de fibras naturais vêm sendo estudados há um tempo considerável, pois apresentam em geral propriedades mecânicas aceitáveis com baixa densidade, alta disponibilidade e baixo custo (DIXIT *et al.*, 2017). Compósitos tradicionais com fibra de vidro, fibra de carbono e outros apresentam excelente rigidez, mas deve ser considerado um possível esgotamento das reservas mundiais petróleo em um futuro próximo.

Nesse sentido, há uma busca contínua por materiais alternativos de reforço. Nanotubos de carbono, grafeno, nano-sílica e outros nanomateriais vêm sendo estudados nos últimos anos (ÁVILA *et al.*, 2015; CHING *et al.*, 2015; PAPAGEORGIOU, KINLOCH e YOUNG, 2017b). As fibras naturais, além de serem outra alternativa para o material de reforço, são renováveis, apresentam baixo custo e propriedades mecânicas aceitáveis (PANTHAPULAKKAL e SAIN, 2007). Uma das fibras naturais mais importantes são as fibras de celulose, que apresentam neutralidade na emissão de dióxido de carbono e podem ser uma forma de desacelerar o efeito estufa (SILVA, 2019a).

O epóxi é uma matriz amplamente utilizada na produção de materiais compósitos, por possuir processamento relativamente simples. Uma matriz epóxi de recursos renováveis são os óleos vegetais epoxidados, que são ambientalmente mais favoráveis do que o epóxi comercial. Uma das principais desvantagens dos óleos vegetais epoxidados para aplicações estruturais é a natureza flexível dos óleos epoxidados polimerizados em comparação ao epóxi comercial (SUZUKI *et al.*, 2016), tornando importante a incorporação de um reforço para melhorar a resistência à tração e rigidez. Uma das possibilidades é associar óleos vegetais epoxidados às fibras naturais, criando um material composto verde. Neste estudo, as fibras naturais são produzidas a partir do capim elefante, que é um material barato, de fonte renovável e que apresenta alto teor de celulose com alta razão de aspecto, sendo, portanto, um candidato promissor

para matéria-prima na produção de materiais compósitos (MADAKADZE *et al.*, 2010).

O objetivo principal deste capítulo é produzir materiais compósitos verdes a partir de uma matriz de óleos vegetais epoxidados e reforço de materiais derivados de capim elefante, estudando as propriedades de tração dos compósitos e realizando uma caracterização das fibras.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Uma amostra de óleo de soja epoxidado foi gentilmente fornecida pela empresa Inbra Indústrias Químicas (Diadema, SP). A resina epóxi comercial Araldite M (Huntsman. Taboão da Serra, SP) foi adquirida localmente. O endurecedor EL2022 foi adquirido da empresa Polipox (Cesário Lange, SP), com composição química de anidrido metil-tetrahidroftálico (MTHPA, 166,176 g/mol). O acelerador de cura AL2024 também foi adquirido da empresa Polipox. Nas Figuras 12 a 14 são mostradas as estruturas da resina Araldite M (DGEBA), do óleo de soja epoxidado e do endurecedor MTHPA.

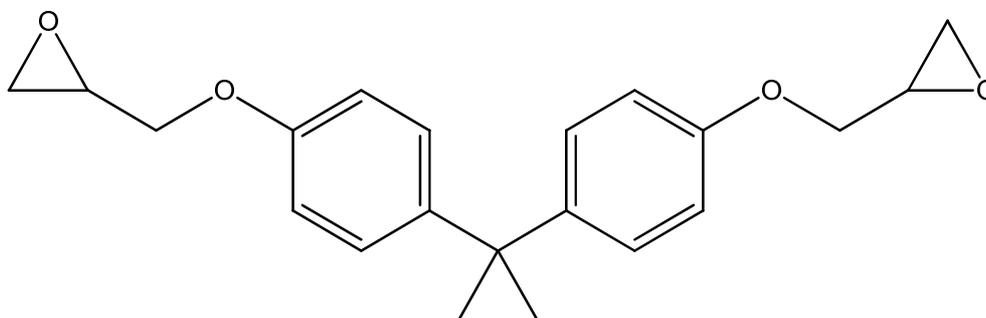


Figura 12 - Fórmula Estrutural do Éter Diglicidílico de Bisfenol A (DGEBA).

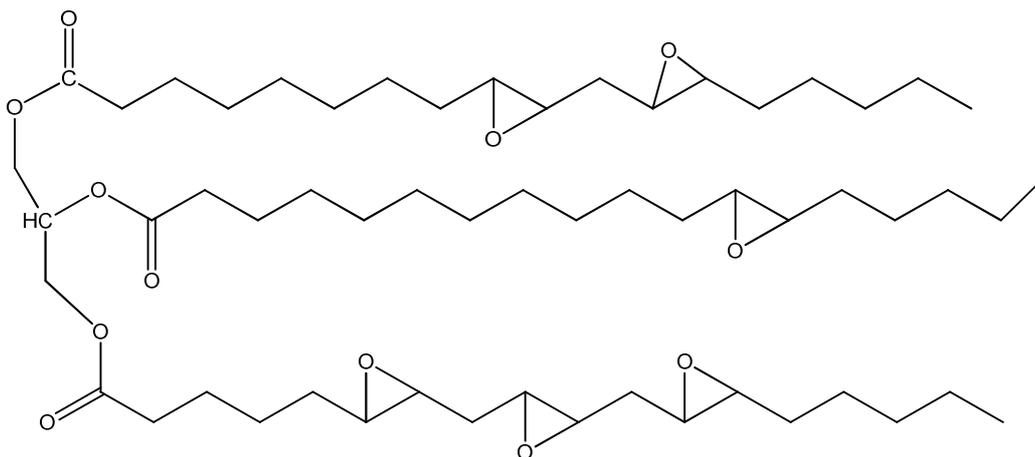


Figura 13 - Fórmula Estrutural do Óleo de Soja Epoxidado.

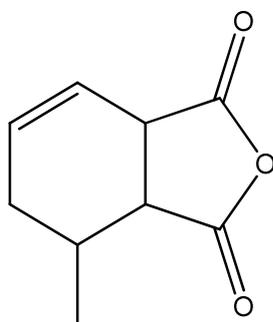


Figura 14 - Fórmula estrutural do endurecedor anidrido metiltetrahidroftálico (MTHPA).

Folhas de capim-elefante (*Pennisetum Purpureum Schum*) de variedade Cameroon foram coletados em uma Fazenda no município de Santa Maria de Itabira-MG, estando ilustradas na Figura 15. Após recebimento, o material foi submetido a lavagem com água corrente para remoção de impurezas grosseiras. O capim-elefante lavado foi seco em estufa convectiva Nova Ética a 60 °C por 24 horas. Em seguida, o material foi cominuído em um Moedor Cadence MDR301 (Balneário Piçarras, SC) e submetido à classificação granulométrica, sendo apenas a fração menor que 35 mesh (0,5 mm) utilizada no processo. Os extraíveis foram removidos com solvente éter de petróleo, empregando-se um extrator Soxhlet, na temperatura de 60 °C por 6 horas.



Figura 15 - Folhas de Capim Elefante (*Pennisetum Purpureum* Schum) coletadas em Fazenda de Santa Maria de Itabira-MG

## 2.1. PROCESSO DE CURA DE RESINAS

Testes preliminares de cura de óleo de soja epoxidado foram realizados para determinar a melhor proporção molar resina/endurecedor. Foram testadas as proporções 1:1, 1:0,9 e 1:0,8 mols de resina por mol de endurecedor. Ensaios de tração foram realizados conforme norma ASTM D638-14 (ASTM International, 2014).

O teor mássico de oxigênio oxirano do óleo de soja epoxidado foi medido previamente com o uso do procedimento padrão AOCS Cd 9-57 (AOCS, 2009), encontrando-se 6,6% m/m, correspondente a um peso equivalente de epóxi (EEW) de  $1600/6,65 = 240,6$  g/eq.

O peso equivalente de anidrido do endurecedor é a própria massa molar deste, com valor de 166,176 g/mol. Assim, para cada 100 gramas de resina, calcula-se o valor PHR pela equação (9):

$$PHR = \frac{100 \times AEW}{EEW} \quad (9)$$

O valor PHR estequiométrico é de 69,07 g/100 g de resina. Os valores de PHR correspondentes às proporções molares 1:0,9, e 1:0,8 são, respectivamente, 62,1 g/100 g e 55,3 g/100 g.

O programa de cura sugerido pelo fabricante do endurecedor (Polipox) foi 2h a 100 °C seguidas por mais 5 horas a 150 °C. Testes preliminares foram realizados para o óleo de soja epoxidado e o melhor programa de cura, determinado por rigidez aparente foi de 2h a 100 °C mais 7 horas a 150 °C.

## **2.2. PRODUÇÃO DE FIBRAS DE CELULOSE**

### **2.2.1 PRÉ-TRATAMENTOS**

Três tratamentos diferentes para deslignificação foram testados, a saber: o processo Milox, com utilização de ácido fórmico e peróxido de hidrogênio, clorito de sódio acidificado e hipoclorito de sódio com peróxido de hidrogênio.

#### **2.2.1.1 Organosolv – Processo Milox**

A produção de fibras de celulose com o uso do processo Milox se deu em dois estágios: um deles com aquecimento na presença de ácido fórmico e o segundo na presença de ácido fórmico e peróxido de hidrogênio, com o objetivo de diminuir o tempo de processamento e obter um maior rendimento no processo (DAPIA, SANTOS e PARAJO, 2000).

No processo Milox convencional, foi seguida a metodologia de Kalogiannis et al.(2015). 20 gramas de capim elefante seco foram adicionados a 200 mL de ácido fórmico 85% em um reator encamisado dotado de agitação mecânica e condensador de refluxo, com a temperatura sendo ajustada a 90°C pela utilização de um banho ultratermostato Nova Ética (Vargem Grande Paulista, SP). Em seguida, peróxido de hidrogênio 50% (3% em relação à massa de material seco) foi adicionado lentamente ao sistema, considerando-se o tempo zero o final da adição. O tempo de reação no processo convencional foi de 1 hora. Ao final da reação, a polpa foi filtrada a vácuo e tratada quatro vezes com ácido fórmico 85%, nas proporções 2,5; 2.5; 5.0 e 5.0 g de ácido fórmico por grama de material seco (LIGERO, VEJA e VILLAVERDE, 2010). O material filtrado e tratado com ácido fórmico foi em seguida lavado com água destilada por sucessivas vezes até que o pH da água residual fosse neutro. Ao final do processo, o capim elefante tratado foi levado a uma estufa convectiva para secagem a 100 °C pelo período de 12 horas, ou até a obtenção de massa constante.

### 2.2.1.2 Clorito de Sódio Acidificado

Para a produção de fibras de celulose com clorito de sódio ( $\text{NaClO}_2$ ) foi utilizada a metodologia descrita por Yoshida et. al. (YOSHIDA *et al.*, 2008). Preparou-se uma suspensão com 150 mL de água destilada, 2,5 gramas de capim elefante seco, com a adição de 1,0 g de clorito de sódio em pó e 0,2 mL de ácido acético glacial. A mistura foi aquecida a 70 °C por 1 hora, seguindo-se de mais 3 adições de  $\text{NaClO}_2$  e ácido acético a cada 1 hora. Ao final do processo, o sólido resultante foi lavado por diversas vezes com água destilada até que o pH da água residual fosse neutro. Ao final do processo, o sólido deslignificado foi seco em estufa convectiva a 100 °C por 12 horas.

### 2.2.1.3 Hipoclorito de Sódio

Hipoclorito de sódio também tem se mostrado como um eficiente agente de remoção de lignina (BARRETO *et al.*, 2011; BICU e MUSTATA, 2011; HAMZAH, IDRIS e SHUAN, 2011; LEE, CHUNG e DAY, 2009). Lee e colaboradores mostraram que em associação com peróxido de hidrogênio, há remoção não só de 64% da lignina, mas também de até 84% de hemicelulose (LEE, CHUNG e DAY, 2009).

Hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio foram utilizados como agentes de branqueamento, usando a metodologia de Lee, Chung e Day ligeiramente modificada. 12,0 gramas de capim elefante seco serão tratados com 480 mL de solução de hipoclorito de sódio 6% m/m em pH 8 e temperatura 90 °C sob vigorosa agitação magnética. Após 30 minutos de tratamento, adicionou-se 8,6 mL de peróxido de hidrogênio 50%, continuando-se com o processo por 1 hora. Os sólidos tratados foram lavados com água destilada até que o pH da água residual fosse próximo ao da água destilada. As amostras foram então tratadas com solução de hidróxido de sódio (0,6% m/V) por 1 hora, na temperatura ambiente, e novamente com 100 mL de água destilada. Ao final, o material tratado foi seco em estufa convectiva a 100 °C por 12 horas, ou até a obtenção de massa constante.

## 2.2.2 COMPARATIVO ENTRE OS MÉTODOS

A eficiência de deslignificação foi determinada com base no Número Kappa de Polpa, conforme padrão TAPPI T236 (TAPPI, 2006). O número Kappa é definido como “o volume em mililitros de solução 0,1 N de permanganato de potássio por 1 grama de amostra isenta de umidade” (TAPPI, 1999).

A massa de amostra foi determinada com base em valores esperados de número Kappa, da norma ISO 302-2012 (ISO, 2012). Após pesagem, a amostra foi desintegrada com 500 mL de água destilada em um agitador mecânico Fisatom e em seguida transferida para um béquer de 2000 mL. Na sequência, o volume de água foi completado até 795 mL, mantendo a temperatura em 25 °C.

Após a adição de água destilada, foram adicionados 100 mL de solução de permanganato de potássio 0,1 mol/L e 100 mL de solução de ácido sulfúrico 2,0 mol/L, quando se inicia a contagem de tempo. Ao final de exatos 10 min, a reação é interrompida pela adição de 20 mL de solução de iodeto de potássio 1,0 mol/L. Prossegue-se com a titulação do iodo livre utilizando uma solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L previamente padronizada e solução indicadora de amido.

Os cálculos foram realizados com o uso das equações (10) e (11):

$$p = \frac{(b-a).N}{0,1} \quad (10)$$

$$K = \frac{p.f}{w} \quad (11)$$

Sendo “K” o número Kappa, “p” a quantidade de solução de permanganato de potássio 0,1 N efetivamente consumida pela amostra (mL), “b” e “a” as quantidade de tiosulfato consumida na determinação do branco e da amostra, em mL, “N” a normalidade da solução de tiosulfato de sódio e “w” a massa de amostra isenta de umidade, em gramas. O valor “f” é o fator de correção para um consumo de permanganato de 50%, calculado com base na tabela A.1 apresentada em anexo.

A lignina Klason tanto para o capim elefante virgem quanto para as amostras tratadas foi realizado conforme metodologia padrão TAPPI T222 (2006).

Para a determinação da lignina solúvel em ácido, utilizou-se o método padrão TAPPI UM-250 (1991). Nesse método, o filtrado da determinação da lignina Klason foi analisado no Espectrofotômetro UV-VIS marca Gold modelo Spectrumlab 53, no comprimento de onda característico da lignina de 205 nm. Com base na absorvância, aplicou-se a equação (12) para a determinação da lignina ácida:

$$ASL = \frac{A.D.V}{a.b.M} . 1000 \text{ mg / g} \quad (12)$$

Sendo “A” a absorvância em 205 nm, “D” o fator de diluição, “V” o volume de filtrado em litros, “a” o coeficiente de extinção da lignina (110 g/L.cm, conforme TAPPI UM-250), “b” o comprimento de “percurso” da cubeta (aqui 1 cm) e M a massa seca de amostra em gramas. ASL representa a lignina solúvel em ácido, em mg/g.

Foram avaliadas as amostras submetidas aos diferentes tratamentos químicos descritos na seção 2.2.1, além do capim elefante virgem, permitindo o cálculo do percentual de deslignificação.

Para confirmação dos resultados da análise de Número Kappa e Lignina Klason, a análise colorimétrica foi empregada como medida indireta de remoção de lignina. Para tanto, utilizou-se um colorímetro ColorFlex EZ marca HunterLab (Estados Unidos).

Por meio de cromatografia gasosa, a fração hemicelulósica foi caracterizada antes e depois dos tratamentos químicos. Para essa análise, utilizou-se os procedimentos de determinação de açúcares neutros através da conversão química em alditóis descrita na obra de Whitaker (MELTON; SMITH, 2001).

E utilizando-se o método padrão TAPPI T203 (1999) foi verificado o efeito nas diferentes formas de celulose, isto é, o percentual de celulose alfa, beta e gama, antes e depois do tratamento químico. Nesse padrão, a celulose alfa (fração cristalina de maior massa molecular) é a fração resistente aos tratamentos com hidróxido de sódio a 9,45% e 17,5% nas condições do teste, a celulose beta

(celulose amorfa) é a fração solúvel que é re-precipitada após a acidificação da solução e a celulose gama, presente na fração hemicelulósica, é o que resta.

A celulose alfa foi determinada em titulação da amostra tratada com hidróxido de sódio com titulante sulfato ferroso amoniacal 0,1 N, previamente padronizado com dicromato de potássio.

Os teores de cada uma das frações de celulose foram determinados a partir das equações (13), (14) e (15).

$$Celulose \text{ _alfa } (\%) = 100 - \frac{6,85(V_2 - V_1) \times N \times 20}{A \times W} \quad (13)$$

Sendo  $V_1$  o volume de solução de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da amostra,  $V_2$  o volume gasto na titulação do branco, ambos em mL, N a normalidade da solução de sulfato ferroso amoniacal, A o volume de filtrado usado no processo e W a massa seca de amostra, em gramas.

$$Celulose \text{ _gamma } (\%) = 100 - \frac{6,85(V_4 - V_3) \times N \times 20}{25 \times W} \quad (14)$$

Sendo  $V_4$  o volume gasto na titulação do branco,  $V_3$  o volume gasto na titulação da amostra (ambos em mL), N a normalidade da solução de sulfato ferroso amoniacal e W a massa inicial da amostra em gramas.

A fração de beta celulose é determinada por diferença:

$$Celulose \text{ _beta } (\%) = 100 - [celulose \text{ _alfa } (\%) + celulose \text{ _gamma } (\%)] \quad (15)$$

### 2.3 PREPARAÇÃO DE MATERIAIS COMPÓSITOS PARTICULADOS

Capim elefante seco, capim elefante deslignificado e fibras de celulose foram utilizados como material de reforço na produção de compósitos particulados. Com o objetivo de minimizar a decantação do material e padronizar a faixa de tamanhos, selecionou-se a granulometria passante de 200 mesh (74  $\mu$ m) para os testes. A matriz utilizada foi a de óleo de soja epoxidado puro.

Para a preparação dos corpos de prova de tração e compressão, 100 g de óleo de soja epoxidado, 62,1 g de endurecedor EL2022 e 0,8 g de acelerador

AL2024, com adição de 30 gramas de reforço em cada teste. A dispersão das fibras no óleo de soja epoxidado foi realizada em misturador de alto cisalhamento Ultraturrax T25 Basic (elemento de dispersão S25N – 25F) por 30 minutos, seguida pela adição do endurecedor e do acelerador de cura com agitação mecânica por 30 minutos a 500 rpm. Em seguida, a remoção de bolhas foi realizada em banho ultrassônico marca Unique (Indaiatuba, SP) modelo 1650A. Finalmente, o material foi submetido a tratamento térmico em Estufa Convectiva marca Ethik (Vargem Grande Paulista) com programa de cura padrão de 2 horas a 100 °C seguidas por 7 horas a 150 °C. O resfriamento do material foi realizado dentro da própria estufa para evitar a formação de trincas.

## 2.4 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DOS MATERIAIS COMPÓSITOS POR ENSAIO DE TRAÇÃO

Os ensaios de tração dos materiais compósitos foram realizados no Laboratório de Ensaios Mecânicos do CEFET-MG, Departamento de Metalurgia e Química, campus Timóteo-MG, em uma máquina de ensaios marca EMIC (São José dos Pinhais, PR) modelo DL-30000, utilizando o procedimento descrito na norma ASTM D638-14 (ASTM International, 2015) e uma célula de carga de 5 kN. Foram preparados pelo menos 5 corpos de prova em moldes de alumínio, com as dimensões dos corpos de prova tipo IV, isto é, espessura de aproximadamente 3,0 mm, comprimento total 165 mm, largura da seção mais fina de 13 mm (conforme indicado na Figura 16).

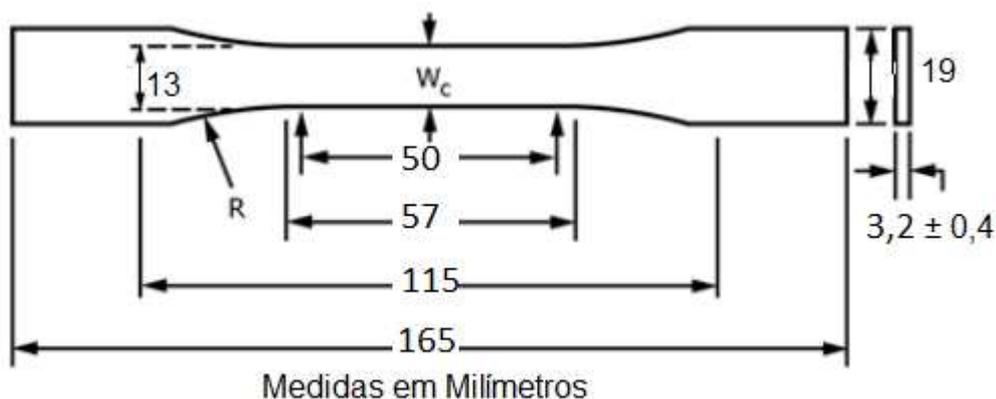


Figura 16 - Desenho de um corpo de prova típico de Ensaio de Tração, adaptado da norma ASTM D-638 (ASTM International, 2014).

A partir dos dados dos ensaios, foram calculados os seguintes parâmetros: módulo de elasticidade (módulo de Young), através da inclinação da reta elástica, em MPa; limite de resistência, em MPa; e energia absorvida na fratura, em MPa, sendo calculada a partir da área sob a curva tensão x deformação.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE CELULOSE

##### 3.1.1 DESLIGNIFICAÇÃO E REMOÇÃO PARCIAL DA FRAÇÃO HEMICELULÓSICA

Na Figura 17 são apresentadas fotografias de capim elefante submetido a diferentes pré-tratamentos para remoção de lignina. Visualmente, há uma proximidade entre as cores dos tratamentos com clorito de sódio e com hipoclorito de sódio, indicando provavelmente um maior efeito de deslignificação em relação ao processo Milox.

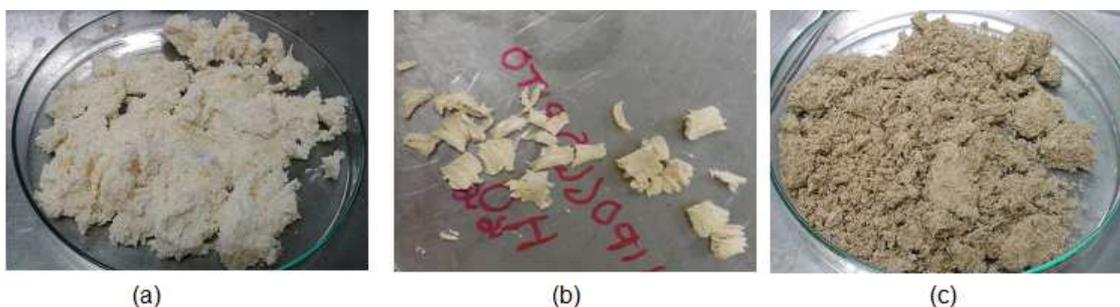


Figura 17 - Capim Elefante Submetido a Diferentes Pré-Tratamentos, sendo (a) clorito de sódio acidificado, (b) hipoclorito de sódio com peróxido de hidrogênio e (c) Processo Milox.

Os resultados obtidos para o número Kappa na etapa de deslignificação estão mostrados na Tabela 17.

Tabela 17 - Dados de Número Kappa para Diferentes Amostras, conforme padrão TAPPI T236.

Amostra	Kappa 1	Kappa 2	Kappa Médio	% Deslignificação
Capim Elefante	92,67	95,17	93,92	Não se aplica
Branqueamento NaClO-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12,43	14,13	13,28	85,86
Branqueamento Milox	41,35	42,05	41,70	55,60
Branqueamento NaClO <sub>2</sub> -ácido acético	23,57	24,00	23,79	74,68

Como pode ser verificado dos dados da Tabela 17, o método de deslignificação com hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio foi o mais efetivo, atingindo 86% de remoção da lignina. No trabalho de Lee, Chung e Day (2009) com a solução de hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio, 60% da lignina foi removida.

No trabalho de Yoshida e colaboradores (2008), 65% da lignina foi removida após tratamento com clorito de sódio acidificado. Já no trabalho de Yue et. al. (2015), 73% da lignina foi removida utilizando o mesmo tratamento.

No processo Milox, foram obtidas remoções de lignina de 85% (DAPIA *et al.*, 2000), 90% (LIGERO, VEJA e VILLAVERDE, 2010), 79% (SIXTA *et al.*, 2004) e 79,5% (HAVERTY *et al.*, 2012). Nota-se aqui que os resultados encontrados na literatura para o processo Milox foram superiores ao medido neste trabalho. Por essa razão, foi realizado tratamento secundário de deslignificação com bissulfato de sódio tanto para o processo Milox quanto para o processo com clorito de sódio acidificado.

Outro parâmetro que pode ser associado à remoção de lignina é a cor da amostra. Na Tabela 18 abaixo são apresentados os resultados de luminosidade para as amostras, obtidos com auxílio de um colorímetro. O tratamento adicional de deslignificação com bissulfato de sódio resulta em mudança de coloração das amostras, indicando uma possível remoção adicional de lignina. Esse efeito será comprovado posteriormente por análises de Número Kappa e Lignina Klason.

Tabela 18 - Dados de Luminosidade para Diferentes Amostras

Tratamento Primário	Tratamento Secundário	Luminosidade (L*)
Ácido Fórmico / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	–	62,02 ± 0,05
Ácido Fórmico / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Bisulfato de Sódio	64,23 ± 0,30
Clorito de Sódio Acidificado	–	88,2 ± 0,2
Clorito de Sódio Acidificado	Bisulfato de Sódio	88,27 ± 0,09
Hipoclorito de Sódio / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	–	86,8 ± 0,1
Capim Elefante Virgem		58,22 ± 0,35
Celulose Micro-cristalina		97,21 ± 0,03

É possível observar da análise da Tabela 18 que a luminosidade das amostras é tanto maior quanto menor o teor de lignina, indicando a maior eficiência na deslignificação para o tratamento com clorito de sódio acidificado seguido por tratamento com solução de bisulfato de sódio, corroborando em parte com a análise de número Kappa da Tabela 17. A lignina Klason medida para o capim elefante foi de 18,66% m/m, estando de acordo com os trabalhos de Obi Reddy et. al. (2014) e Madakadze et. al. (2010), que obtiveram, respectivamente, 17,7 e 18,3%, e acima do valor encontrado por Rocha e colaboradores (2017), de 10,07%. Já a lignina ácida encontrada foi de 1,65%, totalizando 20,31% de lignina total. O valor de 20,31% está um pouco abaixo do previsto por Lee e colaboradores (2010), de 26,72%.

É esperado que haja diferentes valores, uma vez que este percentual de lignina Klason pode ser afetado pela região, pelas condições climáticas etc. Embora haja um fator de conversão de lignina Klason para Número Kappa, de divisão do teor de lignina Klason por 0,13 (TAPPI T236 OM-99, 2006), o valor não coincide com o que foi medido. Diferentes métodos de determinação de lignina poderão resultar em diferentes valores, conforme mostrado e discutido por Hatfield e Fukushima (2005). O presente estudo irá realizar uma comparação entre os valores de lignina Klason e lignina ácida tanto para a amostra virgem quanto para as amostras tratadas e na sequência será determinado outro percentual de deslignificação.

É importante ressaltar, entretanto, que a remoção da lignina não deve ser tomada como único fator para a seleção do melhor pré-tratamento da biomassa. Outros fatores serão levados em consideração, como a degradação da celulose, especialmente a celulose cristalina, e o desempenho mecânico nos ensaios de tração e compressão dos materiais compósitos produzidos.

### 3.1.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

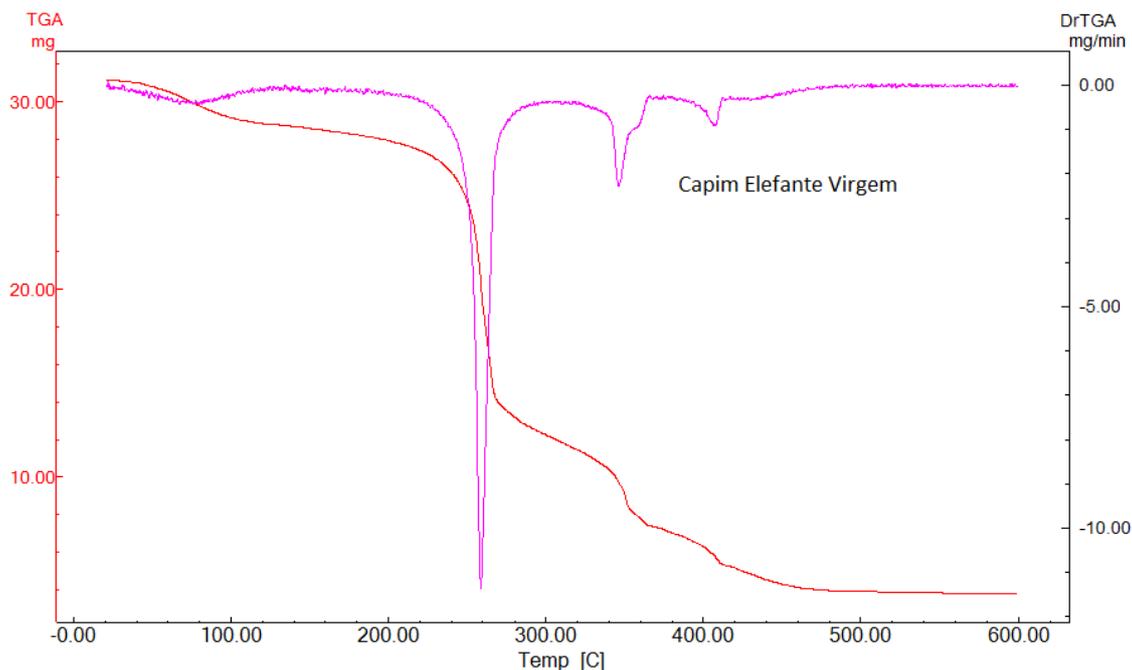


Figura 18 - Curvas TG e DTG para o Capim Elefante Virgem.

A Figura 18 mostra claramente os picos associados à celulose, hemicelulose e lignina do capim elefante. Conforme discutido por Moran e colaboradores (MORAN *et al.*, 2008), a degradação da hemicelulose começa na temperatura de 220 °C e termina a 315 °C, atingindo pico a 268 °C. Na Figura 18, observa-se o pico de degradação na temperatura 260 °C. Já a celulose sofre degradação entre as temperaturas de 315 °C até 400 °C, com pico a 355 °C. Na Figura 19, a degradação atinge o máximo em 310 °C. Finalmente, a lignina, componente mais estável termicamente da biomassa, sofre degradação entre as temperaturas de 200 e 700 °C. Na Figura 20, o pico de degradação está acima de 400 °C.

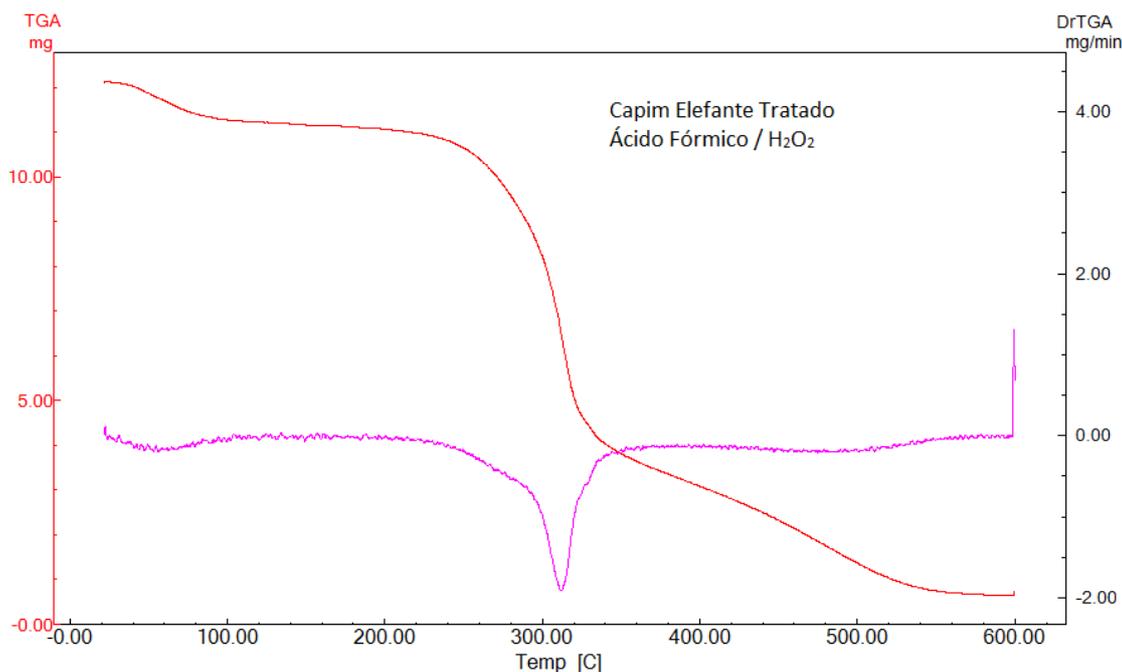


Figura 19 - Curvas TG e DTG para o Capim Elefante com Processo Milox

Na Figura 19, o capim elefante após tratamento com processo Milox exibe apenas um pico proeminente da celulose, e não é observada nenhuma degradação térmica com pico a 260 °C, o que pode ser um indicativo de que a fração hemicelulósica foi solubilizada durante o tratamento. Já a lignina exibe um pico quase imperceptível na faixa de aproximadamente 400 °C, indicando que, conforme esperado, parte da lignina foi solubilizada.

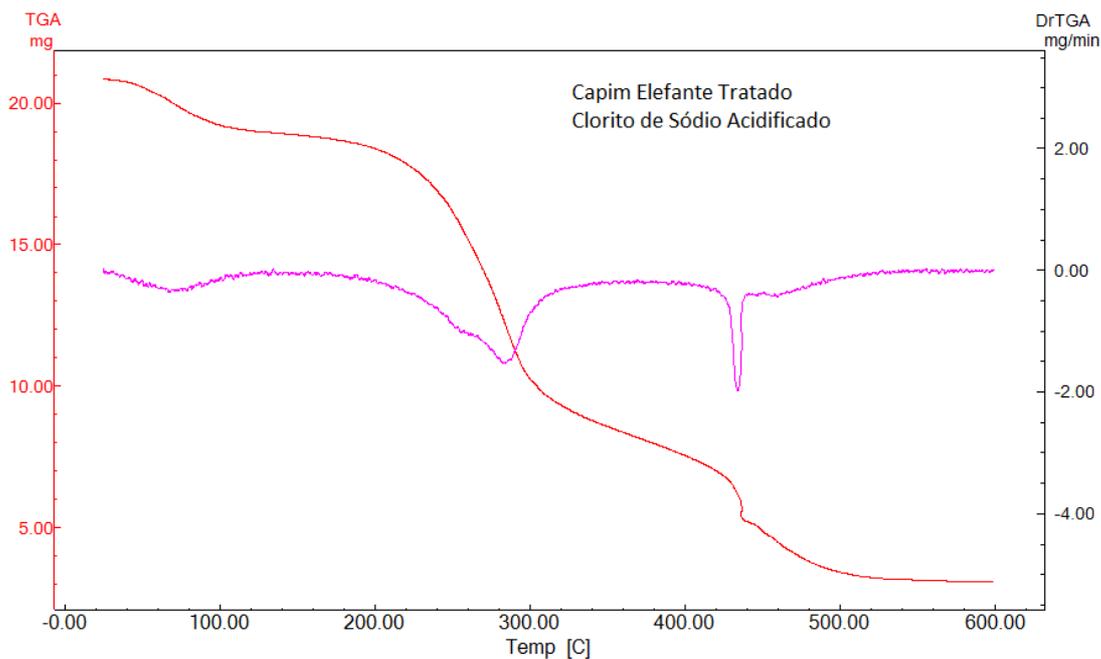


Figura 20 - Curvas TG e DTG para o Capim Elefante com Clorito de Sódio Acidificado.

Na Figura 20, contrariamente ao que se poderia esperar, a análise termogravimétrica indica remoção na fração hemicelulósica e remoção apenas parcial da lignina.

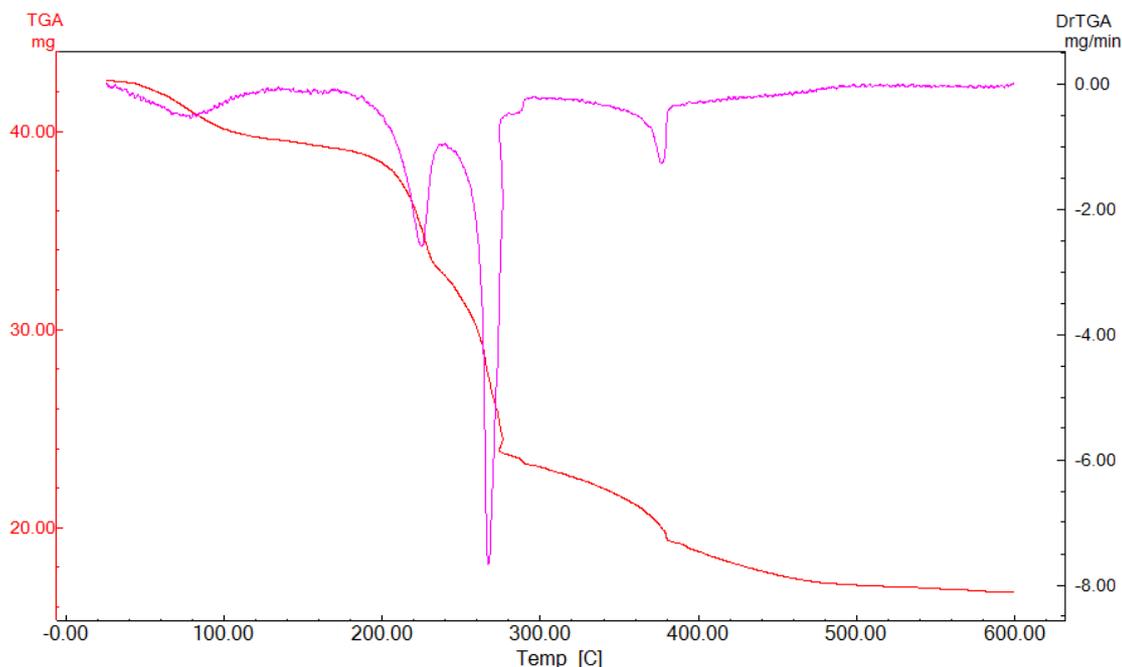


Figura 21 - Curvas TG e DTG para o Capim Elefante Tratado com Hipoclorito de Sódio e Peróxido de Hidrogênio.

Na Figura 21 observa-se uma redução na estabilidade térmica do capim elefante após o tratamento com hipoclorito de sódio, provavelmente devido à remoção parcial da lignina e também em parte por uma possível degradação da celulose cristalina, com conseqüente redução na cristalinidade. Observa-se que o pico mais proeminente passa a ser o de celulose, indicando que parte da fração hemicelulósica foi removida, conforme previsto por Lee, Chung e Day (2009).

Um resumo da estabilidade térmica das amostras, obtido da análise termogravimétrica, é mostrado na Tabela 19:

Tabela 19 - Dados de Análise Termogravimétrica para Diferentes Materiais de Reforço à Base de Capim Elefante.

Amostra de Capim Elefante	Temperatura de Início de Degradação (°C)	Percentual de Massa Residual (%)
Controle	205 °C	12%
Processo Milox	250 °C	6,4%
Clorito de Sódio Acidificado	195 °C	15%
Hipoclorito de Sódio e Peróxido de Hidrogênio	175 °C	39,5%

Por meio da análise das Figuras 18 a 21, pode-se observar que a celulose micro-cristalina é a amostra mais estável termicamente entre as analisadas. Isso decorre de haver degradação térmica apenas da celulose, que começa em 315 °C aproximadamente. Os tratamentos com clorito de sódio acidificado e processo Milox resultaram em aumento da estabilidade térmica do material, o que pode ser atribuído em parte à remoção da fração hemicelulósica observada sobretudo no processo Milox. O aspecto negativo do tratamento com hipoclorito de sódio é a redução na estabilidade térmica do material. Na preparação de materiais compósitos com tratamento térmico de até 150 °C, o capim elefante tratado com hipoclorito de sódio pode ser utilizado como reforço sem o risco de decomposição.

A análise termogravimétrica também foi empregada para a nano-celulose produzida a partir de capim elefante e a partir da celulose micro-cristalina. Os resultados são apresentados nas Figuras 22 e 23 apresentadas a seguir.

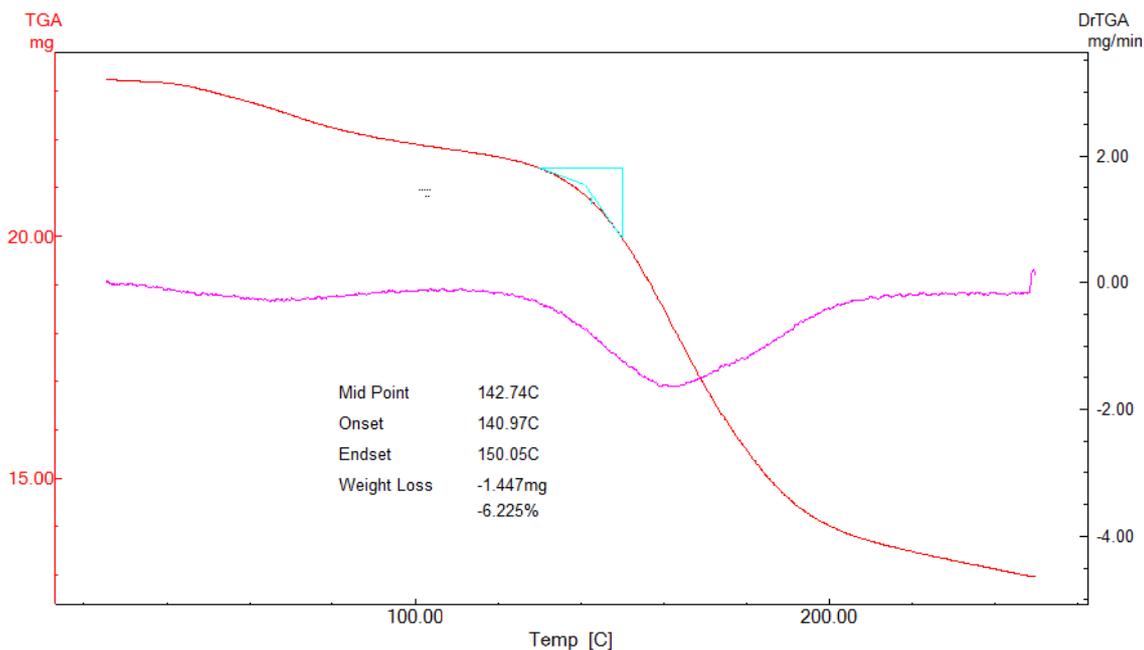


Figura 22 - Análise Termogravimétrica realizada para Nano-Celulose Produzida a Partir de Celulose Micro-Cristalina.

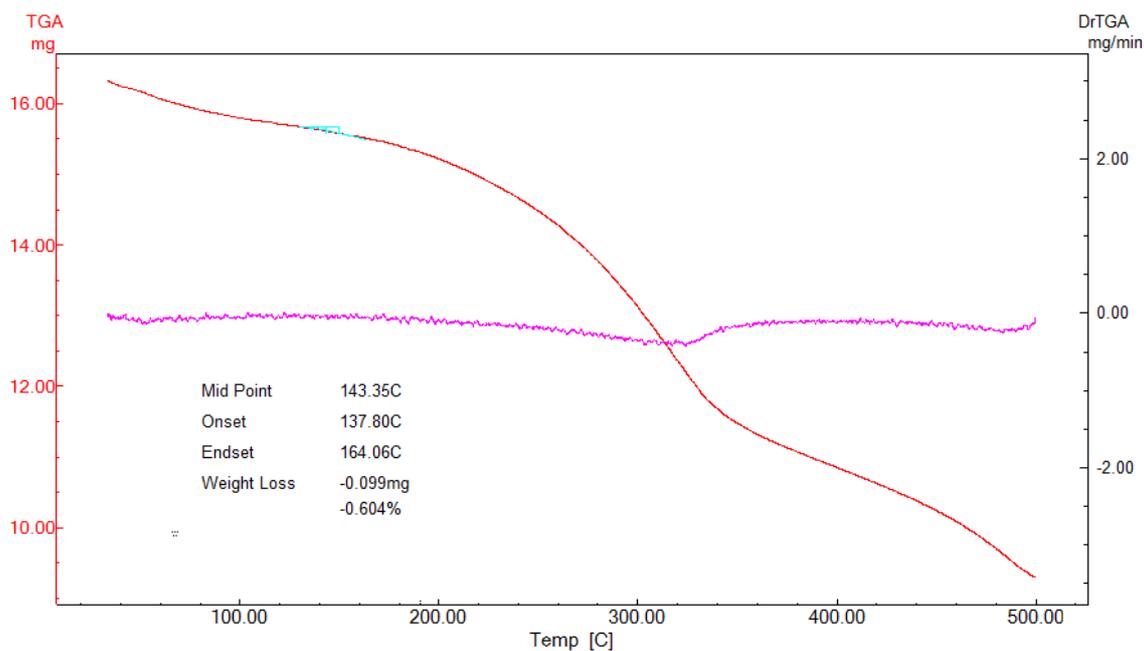


Figura 23 - Análise Termogravimétrica realizada para Nano-Celulose produzida a partir de Capim Elefante tratado com Hipoclorito de Sódio e Peróxido de Hidrogênio.

Na Figura 22, evidencia-se uma perda de massa de 6% na nano-celulose produzida a partir da celulose comercial entre as temperaturas de 130 e 150 °C. Essa redução na estabilidade térmica após a hidrólise ácida com  $H_2SO_4$  tem respaldo na literatura (KARGARZADEH *et al.*, 2012; MANDAL e CHAKRABARTY,

2011). Conforme comentado anteriormente, isso motivou a preparação de novos corpos de prova resinosos com temperatura de cura de 100 °C, de tal forma a manter a nano-celulose dispersa na resina. É interessante observar, entretanto, que a nano-celulose produzida com capim elefante tratado com hipoclorito de sódio apresenta estabilidade térmica um pouco maior, e no mesmo intervalo de temperatura de 130 a 150 °C a perda de massa foi de apenas 0,6%. Isso é esperado já que houve remoção incompleta da lignina e a mesma provavelmente dá maior estabilidade térmica à amostra. Tem-se, portanto, uma vantagem do capim elefante tratado em relação à celulose micro-cristalina na preparação da nano-celulose. Outro resultado extraído da Figura 23 é a remoção do restante da fração hemicelulósica pelo ácido sulfúrico, já que não foi observado o pico de hemicelulose na curva DTG. Esse resultado será comprovado utilizando cromatografia gasosa. O pré-tratamento ácido é bastante empregado na literatura para a remoção da fração hemicelulósica, convertendo parte da mesma em produtos de degradação como furfural e 5-hidroximetilfurfural.

### 3.1.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

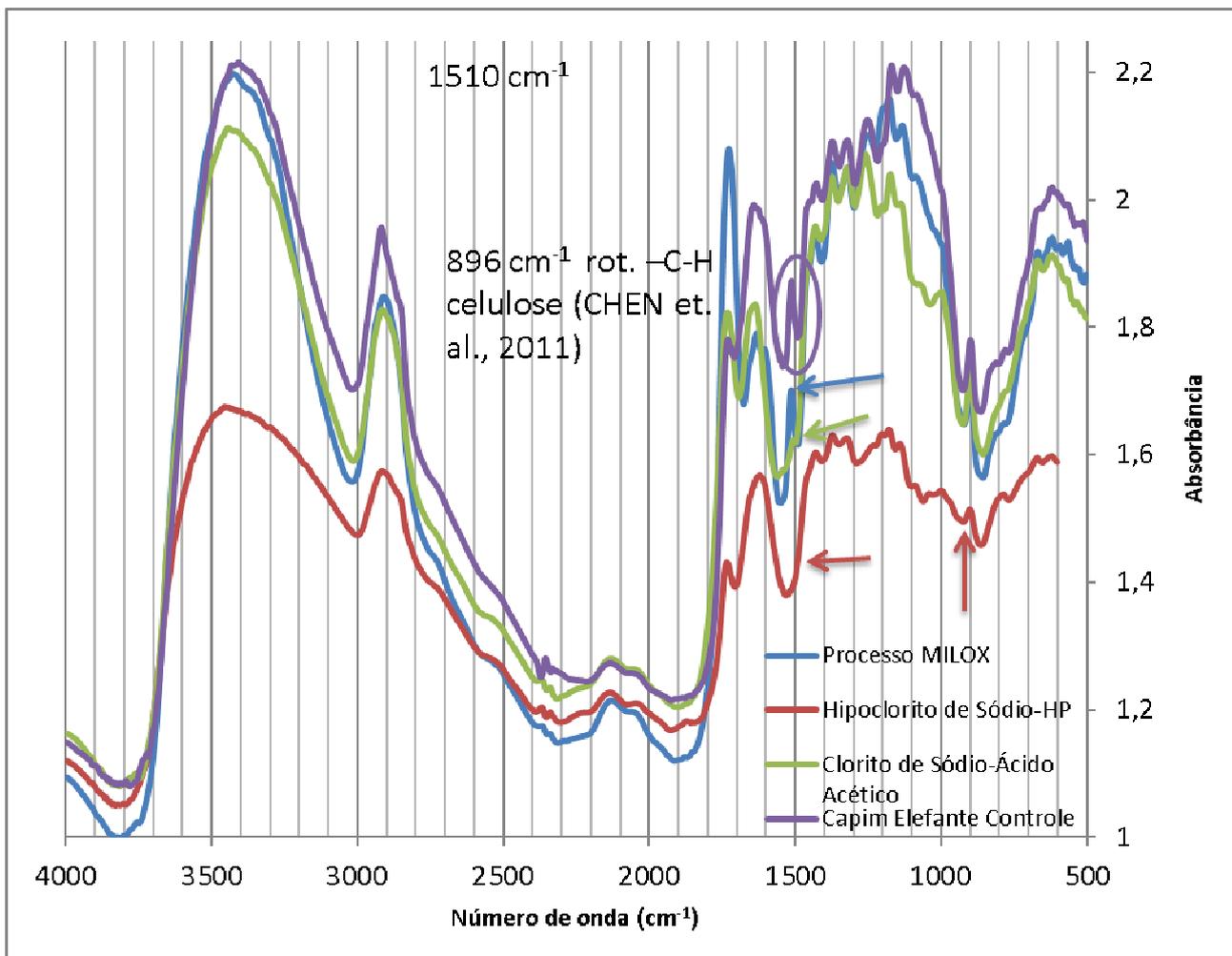


Figura 24 - Espectros no Infravermelho Médio obtidos com Acessório DRIFTS para diferentes amostras de capim elefante.

Em termos de deslignificação, a Figura 24 mostra claramente que houve maior deslignificação para o tratamento com hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio. Um pico próximo a  $1510 \text{ cm}^{-1}$  está associado à vibração de anel aromático para lignina (CHEN *et al.*, 2011; ZHAO, JIANG e CHEN, 2017). No tratamento com clorito de sódio acidificado, uma redução significativa no pico em  $1510 \text{ cm}^{-1}$  foi observada, e na amostra tratada com hipoclorito de sódio o pico está ausente, enquanto para o processo Milox não foi possível notar a redução neste pico. A análise deste pico para os diferentes espectros está de acordo com os resultados de Número Kappa apresentados na Tabela 17, que mostraram que o processo Milox teve o menor percentual de deslignificação.

Nas proximidades de  $896\text{ cm}^{-1}$ , observa-se um pico associado à celulose (CHEN *et al.*, 2011), que é reduzido no tratamento com hipoclorito de sódio, indicando uma possível degradação. Próximo a  $1420\text{ cm}^{-1}$  observa-se outro pico associado à celulose para todas as amostras, que é correspondente ao anel de glicopirranose (LENG *et al.*, 2018). Os picos mencionados são associados à cristalinidade da celulose, sendo o pico próximo a  $1420\text{ cm}^{-1}$  referente à celulose cristalina e o pico em  $896\text{ cm}^{-1}$  associado à celulose amorfa (ZHANG, AZUMA e UYAMA, 2015a). A diminuição no pico em  $896\text{ cm}^{-1}$  é um indicativo, portanto, que há uma remoção parcial da fração amorfa da celulose no tratamento com hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio.

Os picos próximos a  $1740\text{ cm}^{-1}$  e a  $1260\text{ cm}^{-1}$  estão associados à fração hemicelulósica dos materiais, sendo associados à ligação dupla carbono – oxigênio e à ligação simples carbono – oxigênio em grupos guiacil (PANDEY, 1999). Para o tratamento com hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio, há uma notável redução nestes picos, o que indica uma significativa redução também na fração hemicelulósica em relação ao capim elefante controle. Esta observação está de acordo com o reportado por Lee, Chung e Day (2009).

#### 3.1.4 CROMATOGRAFIA GASOSA

Nas figuras seguintes, são apresentados os cromatogramas obtidos para o capim elefante virgem e também para o capim elefante tratado com hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio.

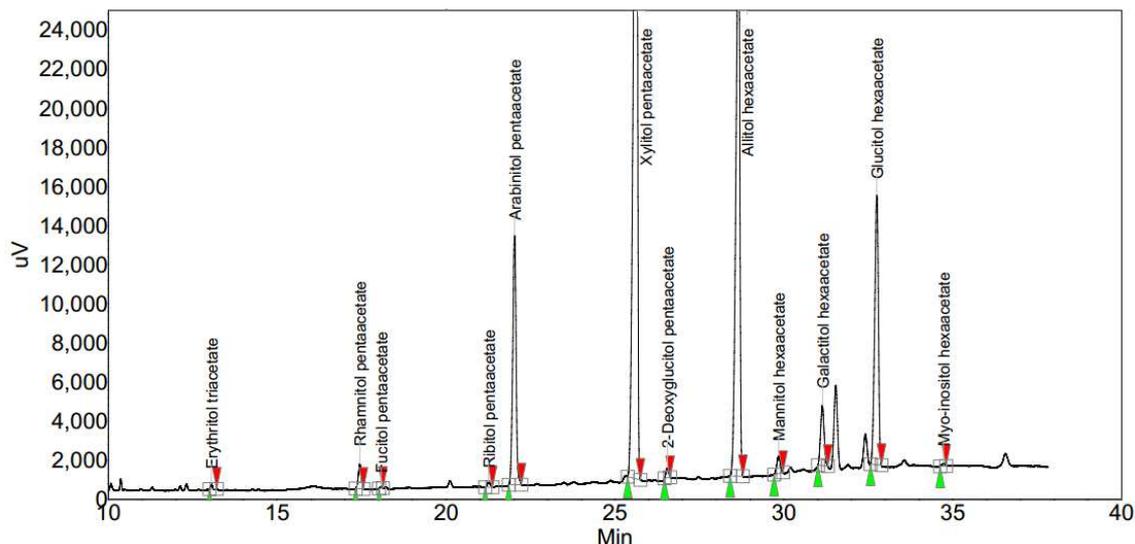


Figura 25 - Cromatograma de Capim Elefante Virgem obtido na análise de monossacarídeos solúveis em ácido trifluoroacético (TFA).

Na Figura 25, são apresentados os monossacarídeos que compõem a fração hemicelulósica do capim elefante virgem. Lembrando que a alose é o padrão interno, os monossacarídeos presentes em maior quantidade são, em ordem de concentração decrescente: xilose, glicose, arabinose, galactose, raminose e manose. Outros monossacarídeos estão presentes na forma de traços. Na Tabela 20 são apresentados os dados detalhados de composição.

Tabela 20 - Dados de Composição da Fração Hemicelulósica para Capim Elefante Virgem, obtidos por Cromatografia Gasosa.

Monossacarídeo	Tempo de Retenção	Área	% molar
Eritrose	13,32	14,8	0,143
Raminose	17,51	126,1	1,218
Fucose	18,18	5,4	0,052
Ribose	21,19	26,3	0,254
Arabinose	22,09	1482,1	14,312
Xilose	25,61	6402,9	61,830
2-Deoxiglicose	26,4	44,9	0,434
Manose	29,94	105	1,014
Galactose	31,25	374,6	3,617
Glicose	32,84	1759,6	16,992
Mio-inositol	34,85	13,9	0,134
Total			100 %

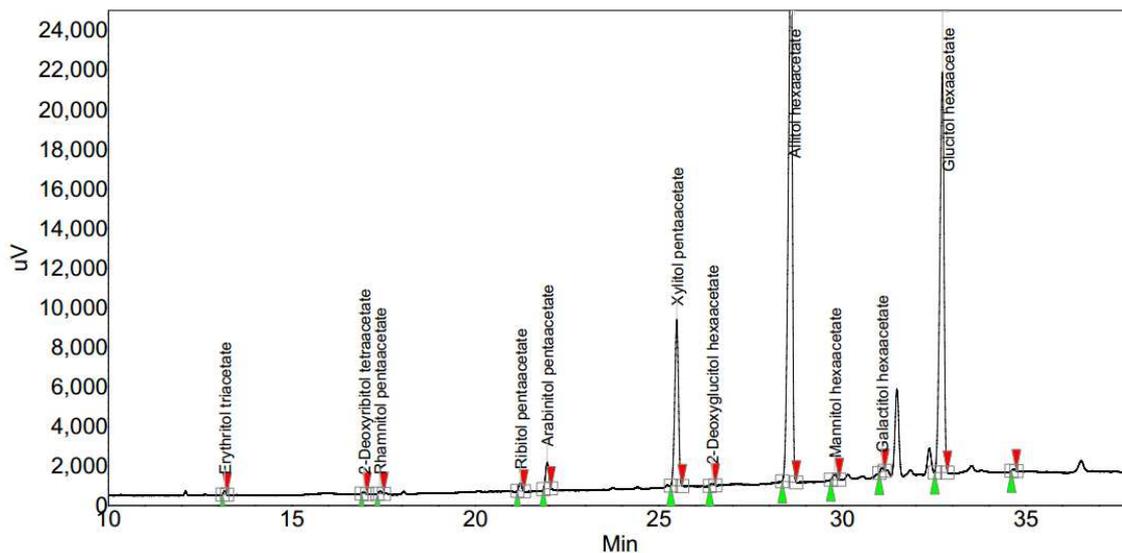


Figura 26 - Cromatograma de Capim Elefante Tratado com Hipoclorito de Sódio obtido na análise de monossacarídeos solúveis em ácido trifluoroacético (TFA).

A comparação da Figura 25 com a Figura 26 evidencia que parte da fração hemicelulósica é removida durante o tratamento com hipoclorito de sódio, o que está conforme com o trabalho de Lee, Chung e Day (2009). Os cromatogramas e também os dados da Tabela 21 evidenciam que a remoção na fração hemicelulósica foi especialmente de monossacarídeos de xilose e arabinose. A remoção de parte da fração hemicelulósica também está de acordo com a análise termogravimétrica, apresentada na Figura 21.

Tabela 21 - Dados de Composição da Fração Hemicelulósica para Capim Elefante Tratado com Hipoclorito de Sódio, obtidos por Cromatografia Gasosa.

Monossacarídeo	Tempo de Retenção	Área	% molar
Eritrose	13,32	14,8	0,329
2-desoxiribose	16,96	8,5	0,219
Raminose	17,51	10,8	0,278
Ribose	21,19	26,3	0,957
Arabinose	22,09	136,9	3,521
Xilose	25,61	974,0	25,051
2-Deoxiglicose	26,45	8,9	0,229
Manose	29,94	105	0,802
Galactose	31,25	18,1	0,465
Glicose	32,84	2649,6	68,148
Total			100 %

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DOS MATERIAIS COMPÓSITOS

Na Tabela 22 são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de tração, em termos de limite de resistência, módulo de elasticidade, percentual de alongação e energia absorvida no impacto (tenacidade) para os materiais preparados utilizando o programa de cura de 2h a 100 °C mais 7h a 150 °C. Os valores são apresentados em termos da média de pelo menos 5 ensaios e o desvio padrão amostral.

Tabela 22 - Propriedades Medidas com Ensaio de Tração para Compósitos Tradicionais à Base de Capim Elefante e Óleo de Soja Epoxidado.

Material de Reforço	Percentual de Reforço	Limite de Resistência à Tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	% de Alongamento	Tenacidade (MPa)
–	Não se aplica	$0,91 \pm 0,08$	$1,00 \pm 0,01$	$79,8 \pm 0,6$	$0,40 \pm 0,04$
–	Não se aplica	1,27 (a)	1,20 (a)	127 (a)	Sem dados
Capim Elefante Virgem	30%	$8,8 \pm 0,7$	$146 \pm 24$	$54 \pm 5$	$4,2 \pm 0,3$
Capim Elefante Tratado NaClO – H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	30%	$11 \pm 1$	$247 \pm 34$	$57 \pm 4$	$6,0 \pm 0,5$
(a) (LIU, ERHAN e XU, 2005)					

Conforme pode ser observado na Tabela 22, há um aumento considerável na rigidez do óleo de soja epoxidado após a incorporação dos materiais de reforço capim elefante virgem e capim elefante tratado com hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio. Em termos do limite de resistência à tração, verifica-se aumento nos valores após tratamento com hipoclorito de sódio, provavelmente devido ao efeito de remoção de parte da lignina do capim elefante, promovendo melhor adesão ao óleo de soja epoxidado. Outro fator que deve ser levado em consideração é a aceleração da cura da resina promovida pela celulose, fazendo com que a rigidez seja maior (ANSARI *et al.*, 2014). Tal rigidez é evidenciada pelo aumento significativo no módulo de elasticidade para o reforço com material tratado e sem tratamento.

Com ou sem tratamento químico, os dados da Tabela 22 evidenciam a formação de material compósito com boa rigidez pela incorporação do capim elefante. Conforme ressaltado na metodologia, 30% de adição de material de reforço foi determinado a partir de ensaios preliminares que indicaram pequena decantação do material em comparação com adições menores de capim elefante. Com capim elefante virgem, o aumento no módulo de elasticidade foi de um fator

de 146, ao passo que com capim elefante tratado o aumento no módulo foi de um fator de 247 vezes se comparado ao óleo de soja epoxidado puro. Os resultados obtidos para o óleo de soja epoxidado puro estão em linha com os valores obtidos por Liu, Erhan e Xu (2005) e comprovam a natureza flexível do óleo epoxidado, que resulta em um material com elevado percentual de alongamento e baixo módulo de elasticidade.

Em termos de resistência à tração, observa-se um aumento de 9,7 vezes quando o capim elefante virgem foi utilizado como material de reforço e de 12 vezes quando o capim elefante deslignificado foi utilizado, evidenciando uma boa adesão entre os materiais e o óleo de soja epoxidado, um efeito que foi potencializado pelo pré-tratamento de remoção de lignina e da fração hemicelulósica, conforme discutido anteriormente. A tenacidade também foi consideravelmente elevada em relação ao óleo de soja epoxidado puro, sendo de 10,5 vezes para o compósito preparado com capim elefante virgem e de 15 vezes para o capim elefante deslignificado, mostrando outra vantagem do pré-tratamento.

Fica claro que há diversas vantagens na incorporação de materiais derivados de capim elefante na formulação de material compósito com o óleo de soja epoxidado, sendo um material de fonte renovável. No caso do capim elefante virgem, a incorporação como material de reforço tem a vantagem adicional em termos de simplicidade, além de baixo custo para obtenção; para requisitos de melhor resistência mecânica e rigidez, o pré-tratamento com hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio é uma alternativa viável.

Os materiais compósitos preparados exibiram um comportamento dúctil, conforme pode ser observado na Figura 27 e na Figura 28 para os compósitos preparados com capim elefante virgem e capim elefante deslignificado, respectivamente.

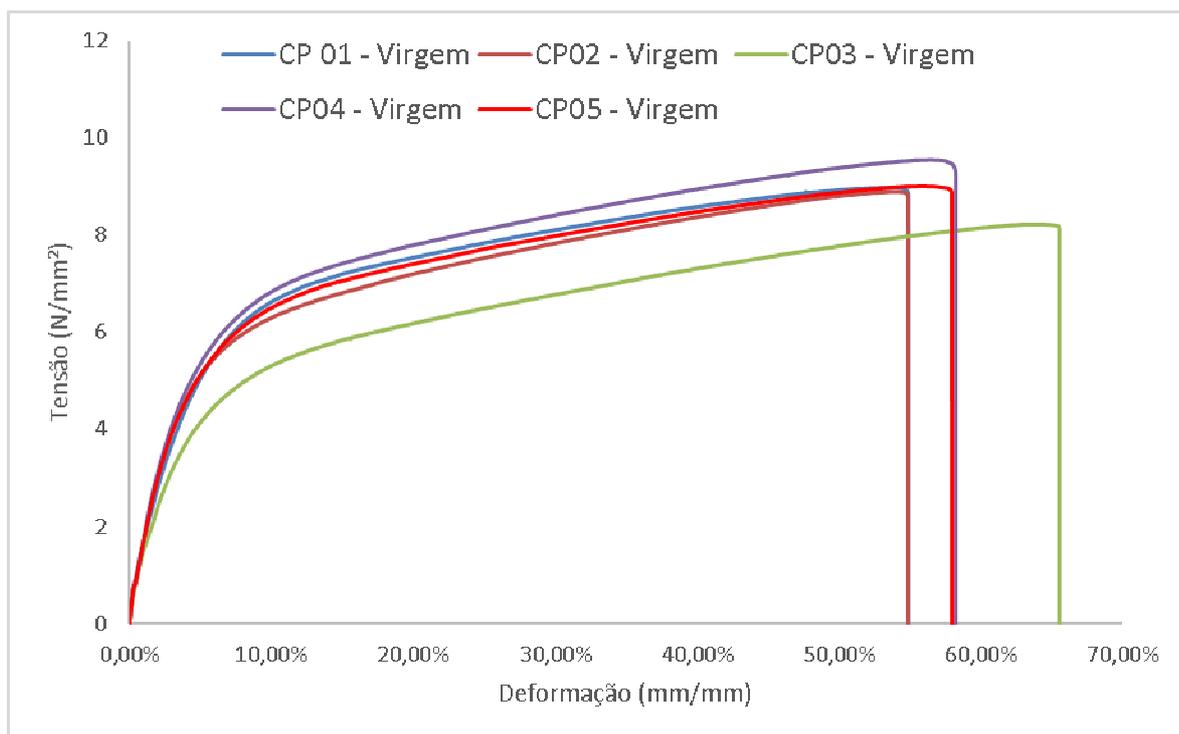


Figura 27 - Curvas de Tensão x Deformação para Compósitos Preparados com Óleo de Soja Epoxidado e Capim Elefante Virgem.

Na Figura 27, é possível observar que o comportamento elástico para o compósito preparado com óleo de soja epoxidado e capim elefante virgem predomina até aproximadamente 10% de deformação e aproximadamente 6 MPa de tensão. A partir deste ponto, tem início a deformação plástica do material, com o aumento gradual da tensão, com redução na inclinação da curva, até a ruptura que se dá próximo de 60% de deformação.

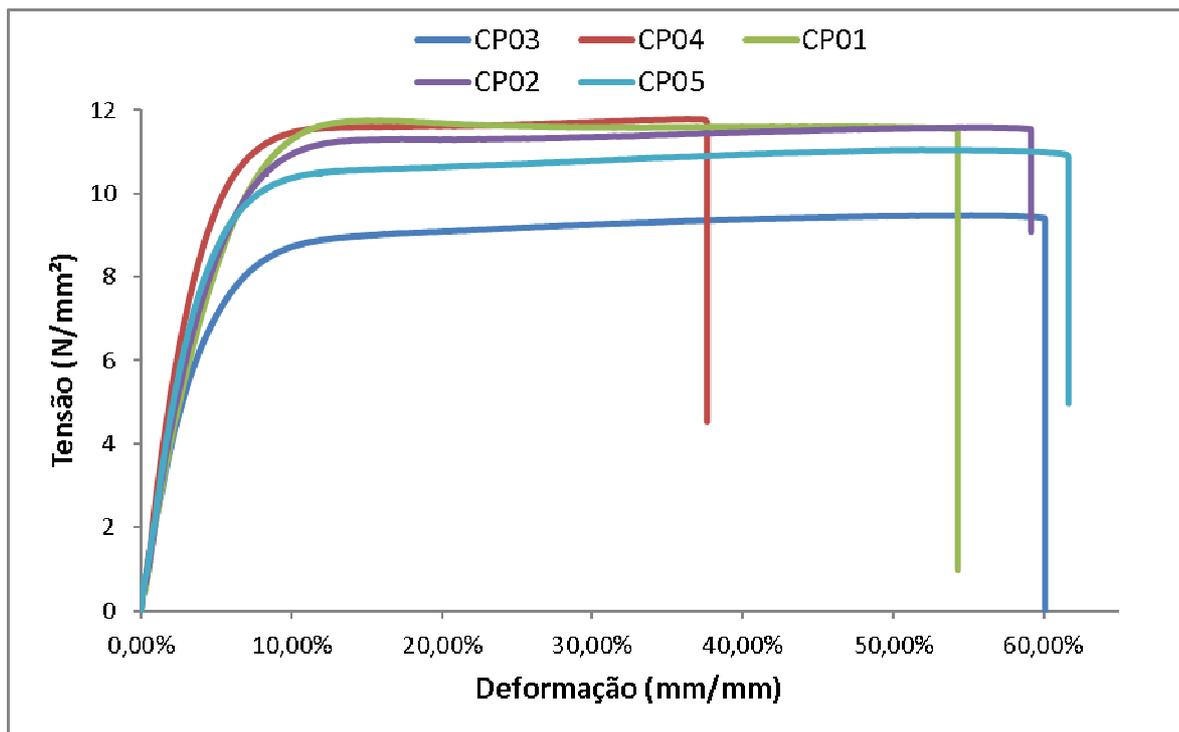


Figura 28 - Curvas de Tensão x Deformação para Compósitos Preparados com Óleo de Soja Epoxidado e Capim Elefante Deslignificado.

Na Figura 28, observa-se que o comportamento elástico para o compósito preparado com óleo de soja epoxidado e capim elefante deslignificado predomina até aproximadamente 10% de deformação e aproximadamente 10 a 11 MPa de tensão, mostrando maior rigidez em relação ao compósito preparado com capim elefante virgem. A partir deste ponto, tem início a deformação plástica do material, mas há uma clara diferença para o compósito mostrado anteriormente já que, enquanto a deformação aumenta para até 50 a 60%, a tensão praticamente não aumenta durante a deformação plástica. Com ou sem pré-tratamento do material de reforço, os materiais compósitos apresentaram um comportamento dúctil, resultando em aumento da tenacidade em relação ao óleo epoxidado puro, conforme discutido anteriormente.

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DE BLENDA DE ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO E EPÓXI COMERCIAL

Na Tabela 23, são apresentados os resultados dos ensaios de tração para várias misturas de óleo de soja epoxidado e resina epóxi Araldite M, submetidas ao tratamento térmico de 2 horas a 100 °C seguido por 7 horas a 150 °C.

Tabela 23 - Resultado de Ensaio de Tração para Diferentes Composições de Óleo de Soja Epoxidado e resina epóxi Araldite M

Composição da Amostra	Limite de Resistência à Tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	% de Alongamento	Tenacidade (MPa)
Óleo Epoxidado Puro	0,91 ± 0,08	1,00 ± 0,01	79,8 ± 0,01	0,40 ± 0,04
10% Araldite M 90% Óleo Epoxidado	6,0 ± 0,2	5,17 ± 0,08	102 ± 1	3,4 ± 0,2
30% Araldite M 70% Óleo Epoxidado	14,6 ± 0,7	82 ± 8	73 ± 5	7,9 ± 0,6
50% Araldite M 50% Óleo Epoxidado	22 ± 1	182 ± 6	28 ± 3	5,1 ± 0,3
Araldite M pura	46 ± 5	350 ± 15	16,0 ± 0,8	2,6 ± 0,4

Os resultados da Tabela 23 evidenciam que a falta de rigidez do óleo de soja epoxidado após a cura pode ser compensada pela adição de resina epóxi comercial baseada em éter diglicídico de bisfenol A (DGEBA, na sigla em inglês). Entre as misturas preparadas, verificou-se que a maior resistência à tração foi obtida para a mistura 50/50, correspondendo a um aumento de 24 vezes em relação ao óleo de soja epoxidado puro e uma redução de 52% em relação à resina epóxi Araldite M pura, mas trazendo vantagens por incorporar um material de fonte renovável na formulação da matriz, que não é dependente da cotação internacional do petróleo, frequentemente alvo de tensões geopolíticas. No caso do módulo de elasticidade, o maior valor também foi obtido para a mistura 50/50, em que foi observado também um menor percentual de alongamento até a ruptura. A combinação de óleo de soja epoxidado e epóxi comercial resultou em uma maior energia absorvida no impacto tanto em relação ao óleo epoxidado puro quanto em relação ao epóxi comercial puro. A mistura 30% de óleo epoxidado e

70% de Araldite M se destacou pela maior energia absorvida durante o ensaio entre todas as formulações testadas, correspondendo ao valor de  $7,9 \pm 0,6$  MPa.

Na literatura, a preparação de blendas com óleo de soja epoxidado e resina epóxi comercial é bastante utilizada, embora os resultados sejam bastante variáveis e os propósitos distintos. No trabalho de Gupta, Ahmad e Dev (2011b), foram preparadas blendas de óleo de soja epoxidado e até 30% de resina araldite GY 250, com endurecedor anidrido ftálico. Foi observado que adicionando 30% de resina araldite, o aumento percentual no módulo de elasticidade foi de 30%, ao passo que o módulo de flexão passou de 775,4 MPa para 2405 MPa. A resistência ao impacto, em contraste, caiu 17% com a mesma adição de resina araldite.

Paluvai, Mohanty e Nayak (2015) adicionaram óleo de mamona epoxidado, de 10% a 40%, à resina epóxi comercial DGEBA (éter diglicidílico de bisfenol A), produzindo compósitos com nano-sílica. O objetivo da adição foi aumentar a tenacidade à fratura ( $K_{1C}$ ) e a resistência ao impacto, sendo verificado que com adições de até 20% de óleo epoxidado houve aumento nessas propriedades em relação à resina DGEBA pura. Os pesquisadores também verificaram que a nano-sílica proporcionou aumento no grau de polimerização das resinas, isto é, aumentou o percentual de reticulação.

Óleo de linhaça epoxidado (OLE) também é outro plastificante largamente empregado. Miyagawa e colaboradores (2004) modificaram resina epóxi comercial DGEBF (éter diglicidílico de bisfenol F) com quantidades de óleo de linhaça epoxidado variando de 0 a 100%, com o endurecedor MTHPA. Foi verificado pelos autores que adições de até 50% de OLE não afetaram a densidade de crosslink da resina final, e a partir de 70% houve diminuição tanto da densidade de crosslink quanto da tenacidade à fratura ( $K_{1C}$ ). Baseado nos resultados de Miyagawa e colaboradores, é possível concluir que entre as blendas mostradas na Tabela 23, a com 50% de OSE e 50% de Araldite M possui a maior densidade de crosslink, e, portanto, é a mais indicada para a preparação dos nano-compósitos. Tal densidade de crosslink pode ser comprovada com uso de análise dinâmico mecânica (DMA) e calorimetria exploratória diferencial. Em um trabalho um pouco mais recente (MIYAGAWA *et al.*, 2006), Miyagawa *et al.*

mostraram que tanto o módulo de flexão quanto a resistência à flexão da resina DGEBF e da blenda com 50% de óleo de linhaça epoxidado permaneceram os mesmos, evidenciando a viabilidade de se utilizar uma formulação com resinas renováveis para aplicação estrutural. Uma melhoria no desempenho mecânico da blenda aqui preparada pode ser obtida com a aplicação de pós-cura, conforme mostrado no trabalho de Tarazona (2017).

Na seção 3.2, foi verificado que, com a adição de material de reforço à base de capim elefante, consegue-se atingir propriedades pelo menos da mesma ordem de grandeza que blendas de resina Araldite M e óleo de soja epoxidado. O módulo de elasticidade para o compósito à base de óleo de soja epoxidado e capim elefante submetido a branqueamento ( $247 \pm 34$  MPa) foi superior estatisticamente à blenda com 50% de resina Araldite M, embora tenha apresentado uma menor resistência à tração ( $11 \pm 1$  MPa). Uma grande vantagem dos materiais compósitos preparados em relação às blendas de epóxi está na menor dependência direta de materiais derivados de petróleo, que estão sujeitos à variação do preço da *commoditie* no mercado internacional, à cotação do real em relação ao dólar e a frequentes tensões geopolíticas.

#### 4. CONCLUSÕES PARCIAIS

Os resultados obtidos neste capítulo evidenciam as diferenças entre 3 tratamentos químicos de deslignificação de capim elefante. O capim elefante, conforme resultados da literatura, e mostrados neste trabalho utilizando-se o ensaio de tração, é uma alternativa viável para o reforço da matriz de óleo de soja epoxidado, de natureza flexível, com ou sem tratamento químico. Por meio do tratamento químico de remoção de lignina e de parte da fração hemicelulósica, houve melhora expressiva no módulo de elasticidade e na resistência à tração em comparação com o óleo de soja epoxidado e também em comparação com o compósito particulado à base de capim elefante virgem.

Em relação aos nano-compósitos à base de nano-celulose, foi verificado que o material não resistiu ao tratamento térmico a 150 °C inicialmente planejado para a cura do óleo de soja epoxidado. Como alternativa para reduzir a temperatura de cura, foram preparadas blendas com resina epóxi comercial

Araldite M, sendo que as propriedades mecânicas de resistência à tração e resistência à compressão foram estudadas. Com 20 horas de tratamento térmico a 100 °C, foi possível obter resistência à tração e módulo de Young estatisticamente iguais ao tratamento anterior a 150 °C, e que possibilitará a preparação dos nano-compósitos. Com 24 horas, foi obtido a maior temperatura de transição vítrea entre as amostras analisadas, indicando maior densidade de crosslink.

Entre os tratamentos químicos testados, foi evidenciado que o tratamento com hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio remove grande parte da lignina do capim elefante, além de parte da sua fração hemicelulósica, conforme dados obtidos na análise termogravimétrica e na cromatografia gasosa. O processo Milox, entretanto, oferece uma grande vantagem de permitir o reaproveitamento de resíduos deste processo de tratamento, isto é, a lignina e a hemicelulose, e é o mais adequado ao conceito de biorrefinaria. A análise termogravimétrica apresentou resultado contraditório àqueles mostrados tanto na análise colorimétrica quanto na análise de Número Kappa.

## **CAPÍTULO 5: PRODUÇÃO DE MATERIAIS COMPÓSITOS DE FONTES RENOVÁVEIS A PARTIR DE CAPIM ELEFANTE E BLENDA DE ÓLEO SOJA EPOXIDADO E EPÓXI COMERCIAL ARALDITE M – UMA AVALIAÇÃO COMPARATIVA ENTRE A CURA EM MICRO-ONDAS E CONVENCIONAL EM ESTUFA.**

**Fernando C. LAGE<sup>1</sup>; Leandro S. OLIVEIRA<sup>1</sup>**

**1 Universidade Federal de Minas Gerais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.**

**Resumo:** Neste estudo, diferentes materiais compósitos foram preparados utilizando uma blenda de epóxi comercial de éter diglicidílico de bisfenol A (DGEBA) e óleo de soja epoxidado como matriz. Os materiais compósitos foram preparados com a adição de celulose micro-cristalina e materiais à base de capim elefante, a saber: capim elefante virgem, capim elefante tratado com hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio e capim elefante tratado com o processo Milox. As análises de número Kappa e FTIR mostraram uma remoção maior da lignina pelo tratamento de branqueamento, com remoção parcial da fração hemicelulósica, embora tenha sido observada uma redução de estabilidade térmica em comparação com o capim elefante puro. Na cura da matriz epóxi, foram utilizados dois processos: um processo de cura convencional em estufa convectiva e um processo de cura em micro-ondas doméstico. Verificou-se que os materiais compósitos com cura em estufa apresentaram módulos de elasticidade significativamente maiores do que a matriz pura, com exceção do capim elefante tratado com o processo Milox. Os módulos de elasticidade para os compósitos preparados com celulose, capim elefante virgem e capim elefante tratado com hipoclorito de sódio foram estatisticamente semelhantes e chegaram a ser três vezes superior ao da matriz pura, mas não houve aumento na resistência à tração. No caso dos materiais compósitos com cura em micro-ondas, tanto o módulo de elasticidade quanto a resistência à tração foram estatisticamente iguais para todos os compósitos preparados com reforço à base de capim elefante em relação à matriz pura. No caso da celulose micro-cristalina, houve aumento no módulo de elasticidade, mas houve redução na resistência à tração, indicando uma má compatibilidade da matriz hidrofóbica e o reforço hidrofílico.

Palavras-chave: Materiais Compósitos, Cura em Estufa, Cura em Micro-Ondas, Propriedades de Tração, Pré-Tratamentos.

## 1. INTRODUÇÃO

O óleo de soja epoxidado é uma matriz de fonte renovável para materiais compósitos que surgiu como alternativa para os materiais sintéticos derivados de petróleo, sendo um componente biodegradável (TAKAHASHI *et al.*, 2008) e que pode contribuir com a redução da emissão líquida de gases intensificadores do efeito estufa no mundo (BŁAŻEK e DATTA, 2019). Os materiais compósitos verdes utilizam uma matriz de fonte renovável associada a um material de reforço também de fonte renovável, envolvendo materiais como a celulose, a sílica, o ácido poliláctico (PLA), o amido, entre outros.

Na produção de materiais compósitos com processamento térmico, frequentemente verifica-se um problema com o longo tempo de aquecimento (CRIVELLO, NARAYAN e STERNSTEIN, 1997), especialmente para compósitos à base de óleos epoxidados, que pode levar várias horas sendo inclusive comum períodos de cura de 24 horas (KWAK *et al.*, 2015), dependendo da temperatura utilizada. Nesse sentido, o processo de cura em micro-ondas vem sendo amplamente estudado e reportado na literatura (KWAK *et al.*, 2015; MAENZ *et al.*, 2015; TANRATTANAKUL e SAETIAW, 2005). Entre os benefícios, verifica-se o aumento na resistência à compressão (MOOTERI *et al.*, 2006; XU *et al.*, 2016), aumento no percentual de alongamento no ensaio de tração e resistência ao impacto (TANRATTANAKUL e SAETIAW, 2005) em relação ao processo de cura convencional, além de uma significativa redução no tempo de processamento. Entretanto, até este momento não se encontra na literatura um estudo que envolva óleo de soja epoxidado como matriz em processo de cura em micro-ondas.

O objetivo do estudo deste capítulo é fazer uma comparação entre os processos de cura em estufa convectiva e em micro-ondas doméstico na produção de materiais compósitos particulados em termos de propriedades de tração, propriedades térmicas e avaliação em espectroscopia no infravermelho, com o objetivo de avaliar a possibilidade de economia de energia no

processamento térmico sem comprometer o desempenho térmico e mecânico dos materiais compósitos.

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1 PRÉ-TRATAMENTOS DE CAPIM ELEFANTE**

#### **2.1.1 REMOÇÃO DE LIGNINA E HEMICELULOSE**

Dois diferentes pré-tratamentos foram testados neste trabalho: um processo Organosolv, com a utilização de ácido fórmico e peróxido de hidrogênio; e um processo de branqueamento com hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio. Os dois procedimentos são descritos nas seções seguintes.

##### **2.1.1.1 Organosolv – Processo Milox**

Na produção de fibras de celulose processo Milox, foi seguida a metodologia de Kalogiannis et al. (2015), com algumas modificações. 20 gramas de capim elefante seco foram adicionados a 200 mL de ácido fórmico 85% em um reator encamisado dotado de agitação mecânica e condensador de refluxo, com a temperatura sendo ajustada a 90°C com o uso de um banho ultratermostato Nova Ética (Vargem Grande Paulista, SP). Em seguida, 3 mL de peróxido de hidrogênio 50% (15% em relação à massa de material seco) foram adicionados lentamente ao sistema, considerando-se o tempo zero o final da adição. O tempo de reação no processo convencional foi de 1 hora. O material resultante foi filtrado em funil de Buchner e lavado com água destilada por sucessivas vezes até que o pH da água residual fosse neutro. Ao final do processo, o capim elefante tratado foi levado a uma estufa convectiva para secagem a 100 °C pelo período de 12 horas, ou até a obtenção de massa constante.

##### **2.1.1.2 Branqueamento**

Hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio foram utilizados como agentes de branqueamento, usando a metodologia de Lee, Chung e Day ligeiramente modificada. 12,0 gramas de capim elefante seco foram tratados com 480 mL de solução de hipoclorito de sódio 6% m/m em pH neutro e temperatura 90 °C sob vigorosa agitação magnética. Após 30 minutos de tratamento, adicionou-se 8,6 mL de peróxido de hidrogênio 50%, continuando-se com o

processo por 1 hora. Os sólidos tratados foram lavados com 1000 mL de água destilada para a remoção do hipoclorito de sódio não reagido. Ao final, o material tratado foi seco em estufa convectiva a 100 °C por 12 horas, ou até a obtenção de massa constante.

### **2.1.2 PRODUÇÃO DE NANO-PARTÍCULAS DE CELULOSE**

Nanocristais de celulose foram produzidas por hidrólise ácida de celulose micro-cristalina com ácido sulfúrico (FORTUNATI *et al.*, 2013; MORAN *et al.*, 2008), sendo utilizada uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 64% m/m, mantendo-se a agitação vigorosa a 45 °C por 2 horas.

Após o tratamento químico, a suspensão foi lavada diversas vezes com água destilada e centrifugada a 3500 rpm com auxílio de uma centrífuga CELM Combate (Barueri, SP), com remoção do sobrenadante. O processo foi repetido até a obtenção de uma suspensão turva. Para a obtenção de uma suspensão com pH neutro, foi utilizada uma titulação com hidróxido de sódio 50%, com adição lenta da solução de NaOH e com o frasco imerso em banho de gelo para evitar superaquecimento. Na sequência, a suspensão aquosa foi colocada em um sonicador de ponteira marca Ultronique (Indaiatuba, SP) de potência 500 W e frequência ultrassônica 20 kHz, por 4 horas, utilizando um banho de gelo para evitar superaquecimento (MONTES *et al.*, 2015). Na sequência, o material foi seco em um liofilizador LabConco (Estados Unidos) modelo 77500, pertencente ao Laboratório de Bromatologia da Faculdade de Farmácia da UFMG, até a obtenção de massa constante. O material sólido produzido foi denominado “nanocristais de celulose”.

### **2.1.3 ANÁLISE TÉRMICA DE MATERIAIS DE REFORÇO E ESTUDO DE COMPOSIÇÃO**

O capim elefante virgem, os materiais tratados pelo processo Organosolv e por branqueamento, a celulose micro-cristalina e os nano-cristais de celulose foram submetidos a análise de termogravimetria em um analisador TGA-51H (Shimadzu, Japão), com fluxo constante de nitrogênio de 50 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min, da temperatura ambiente até 600 °C, com o intuito de

verificar a estabilidade térmica dos materiais e também a composição dos mesmos.

#### 2.1.4 ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para verificar o efeito dos diferentes tratamentos químicos nos picos associados à lignina, às hemiceluloses e a celulose. Utilizou-se acessório DRIFTS, no espectrômetro Shimadzu (Japão) IR Affinity-1, com número de onda variando de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com 20 medidas e resolução 0,5  $\text{cm}^{-1}$ . Utilizou-se uma pastilha de brometo de potássio (KBr) e a amostra sólida, na proporção mássica 9:1, respectivamente.

### 2.2 AVALIAÇÃO DE BLENDS DE EPÓXI COMERCIAL E DE ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO

Com base na melhor proporção molar resina: endurecedor selecionado na etapa anterior, foram preparadas misturas de óleo de soja epoxidado e resina epóxi comercial Araldite M com o objetivo de melhorar a rigidez das resinas após a cura, sem comprometer significativamente propriedades importantes como a resistência à flexão. Foram preparadas formulações com adições de 10, 30 e 50% de resina Araldite M, com programas de cura de 2 horas a 100 °C seguidas por 7 horas a 150 °C.

A resina epóxi Araldite M possui teor de oxigênio medido em laboratório de 6,91% m/m. Com proporção molar 1:1, encontra-se 71,8 g/100 g de resina. Para a proporção molar previamente selecionada de 1:0,9 mols de resina por mol de endurecedor, o valor PHR de 64,6 g/100 g é encontrado.

Em função da reduzida estabilidade térmica dos nano-cristais de celulose, também foram realizados programas de cura à temperatura de 100 °C, com tempos variando de 12 a 24 horas.

As diferentes formulações foram submetidas a ensaio de tração conforme norma ASTM D638-14 (ASTM International, 2014) e ensaio de compressão conforme norma ASTM D695-15 (ASTM International, 2015).

Para os ensaios de tração, foram preparados corpos de prova do tipo I em moldes de alumínio desenvolvidos especialmente para este teste. Conforme dados da norma, os corpos de prova possuem largura menor aproximada de 13 mm, espessura de aproximadamente 3 mm e comprimento base de 50 mm (ASTM International, 2014). Previamente à realização dos ensaios, os corpos de prova foram medidos com auxílio de um paquímetro e utilizou-se a média de 3 valores como entrada no método.

Os ensaios de tração foram realizados no Laboratório de Ensaios Mecânicos do CEFET-MG, campus Timóteo-MG, utilizando a máquina de ensaios marca EMIC (São José dos Pinhais-PR), modelo DL-30000, e uma célula de carga de 5 kN. Foram testados ao menos 5 corpos de prova de cada formulação. A velocidade de ensaio empregada foi de 5 mm/min.

Para os ensaios de compressão, foram produzidos corpos de prova cilíndricos utilizando como moldes tubos de ensaio de polipropileno, que apresenta máxima temperatura de uso contínuo de 100 °C (TRIPATHI, 2002). Os corpos de prova após a cura foram removidos dos moldes utilizando um torno mecânico, sendo as medidas ajustadas para a altura sendo o dobro do diâmetro (ASTM International, 2015).

Os ensaios de compressão foram realizados no Laboratório de Ensaios Mecânicos do CEFET-MG, campus Timóteo-MG, utilizando a máquina de ensaios EMIC modelo DL-30000 e uma célula de carga de capacidade 300 kN. A velocidade de ensaio empregada foi de 1,3 mm/min e ao menos 5 corpos de prova foram testados.

### **2.3 PRODUÇÃO DE MATERIAIS COMPÓSITOS**

Os materiais compósitos particulados foram produzidos utilizando uma blenda de 50% de óleo epoxidado e 50% de resina epóxi comercial de composição éter diglicidílico de bisfenol A em massa, com a utilização de dois processamentos térmicos: cura em estufa convectiva e cura em micro-ondas doméstico.

### 2.3.1 MATERIAIS COMPÓSITOS PARTICULADOS – CURA EM ESTUFA

Capim elefante seco, capim elefante tratado pelo processo Milox, capim elefante branqueado e fibras de celulose foram utilizados como materiais de reforço na produção de compósitos particulados à base de uma blenda de epóxi comercial e óleo de soja epoxidado (50% de cada, em massa). Com o objetivo de minimizar a decantação do material e padronizar a faixa de tamanhos, selecionou-se a granulometria passante de 200 mesh (74  $\mu\text{m}$ ) para os testes.

Para a preparação dos corpos de prova de tração, tipicamente 100 g de óleo de soja epoxidado, 62,1 g de endurecedor EL2022 (composição de anidrido metil-tetrahidroftálico) e 2,4 g de iniciador de cura AL2024, com adição de 10 gramas de reforço em cada teste. A formulação é correspondente à proporção molar 0,9 mols de anidrido por mol de grupo epóxido, conforme determinado em testes preliminares. A dispersão das fibras no óleo de soja epoxidado foi realizada em misturador de alto cisalhamento Ultraturrax T25 Basic (elemento de dispersão S25N – 25F) por 30 minutos, seguida pela adição do endurecedor e do acelerador de cura com agitação mecânica por 30 minutos a 500 rpm. Em seguida, a remoção de bolhas foi realizada em banho ultrassônico Unique (Indaiatuba, SP) modelo 1650A. Finalmente, a mistura foi colocada em moldes de silicone acético e o material foi submetido a tratamento térmico em Estufa Convectiva Nova Ética (Vargem Grande Paulista) com programa de cura padrão de 2 horas a 100 °C seguidas por 7 horas a 150 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min. O resfriamento do material foi realizado dentro da própria estufa para evitar a formação de trincas.

### 2.3.2 MATERIAIS COMPÓSITOS PARTICULADOS – CURA EM MICRO-ONDAS

Para a preparação dos compósitos particulados em micro-ondas, utilizou-se exatamente o mesmo procedimento de mistura e remoção de bolhas descrito na seção 2.3.1, com o tratamento térmico sendo realizado em forno de micro-ondas doméstico Philco PMS-35, com prato giratório e volume interno de 30 litros. Moldes de silicone acético com espessura de 2 cm foram utilizados na produção dos corpos de prova, estes de espessura 7 mm. Como o aquecimento em micro-

ondas é mais intenso nas laterais do prato giratório que no centro, dois moldes de silicone foram colocados nas laterais do prato giratório de tal forma a ter um aquecimento homogêneo do material. Com base em testes preliminares, a potência média de 30% (correspondente a 240 W) foi selecionada, com tempo de aquecimento de 15 minutos.

### 2.3.3 MATERIAIS NANO-COMPÓSITOS

A preparação de compósitos com nano-celulose foi realizada de maneira semelhante aos compósitos particulados da seção 2.3.1. As nano-partículas de celulose foram dispersadas na mistura de resinas com auxílio de um misturador de alto cisalhamento Ultra Turrax IKA T25 Basic (Alemanha). Em seguida, o endurecedor EL2022 foi adicionado seguindo-se a proporção determinada previamente de 1:0,90 mol de epóxido por mol de anidrido, e 0,8% de acelerador AL2024, com programa de cura de 12 horas a 100 °C. Para a remoção de bolhas, utilizou-se um banho ultrassônico marca Unique (Indaiatuba, SP) modelo 1650A. Testou-se a adição de 1% de nano-celulose, em relação à massa da blenda de epóxi. A avaliação do material compósito foi realizada por registro fotográfico.

## 2.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS COMPÓSITOS

### 2.4.1 ENSAIO DE TRAÇÃO

Os ensaios de tração dos materiais compósitos preparados com cura em estufa e em micro-ondas foram realizados em máquina universal de ensaios WDW-300E, marca Time Group Inc. (China), utilizando o procedimento descrito na norma ASTM D638-14 (ASTM International, 2014) e uma célula de carga de 10 kN. Foram preparados pelo menos 5 corpos de prova em moldes de alumínio, com as dimensões dos corpos de prova tipo IV, isto é, espessura de aproximadamente 7,0 mm, comprimento total 165 mm, largura da seção mais fina de 13 mm.

A partir dos dados brutos de força x alongamento dos ensaios, foram calculados os seguintes parâmetros: módulo de elasticidade (módulo de Young), pelo cálculo da inclinação da reta elástica, em MPa (entre 20 e 50% da força máxima); limite de resistência, em MPa; e energia absorvida na fratura, em MPa, sendo calculada a partir da área sob a curva tensão x deformação.

## 2.4.2 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi empregada para avaliação do grau de cura dos diferentes materiais compósitos e também a temperatura de transição vítrea dos mesmos. O procedimento foi realizado entre a temperatura ambiente. Para a determinação do grau de cura, foi utilizada a seguinte expressão:

$$\% \text{ Cura} = 1 - \frac{H_{\text{material curado}}}{H_{\text{material não curado}}}$$

sendo  $H_{\text{material curado}}$  e  $H_{\text{material não curado}}$  as entalpias obtidas na primeira corrida de DSC para o material curado e para a mistura epóxi/endurecedor/iniciador de cura no estado líquido, em sinal característico exotérmico. A temperatura de transição vítrea foi encontrada por sinal característico endotérmico na curva obtida na segunda corrida.

## 2.4.3 ANÁLISE TÉRMICA DE MATERIAIS DE REFORÇO E ESTUDO DE COMPOSIÇÃO

Os materiais compósitos e matrizes pura após o processo de cura foram submetidos a análise de termogravimetria utilizando equipamento TGA-51H (Shimadzu, Japão), com fluxo constante de nitrogênio de 50 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min, da temperatura ambiente até 600 °C, com o intuito de verificar a estabilidade térmica dos materiais de forma comparativa.

## 2.4.4 ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para verificar o efeito do processo de crosslink em estufa e em micro-ondas na composição dos materiais compósitos e as interações nos mesmos, bem como o grau de cura. Com auxílio de uma lixa d'água P80, foram obtidos pós finos dos materiais compósitos, que foram em seguida macerados juntamente com brometo de potássio (KBr) de grau espectroscópico para homogeneização, na proporção aproximada de 1 mg de amostra para cada 100 mg de KBr. Foram preparadas pastilhas com auxílio de uma bomba de vácuo e um pressurizador, com pressão padronizada em 78 kN.

A leitura das amostras foi realizada em Espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier Shimadzu IR Affinity-1, com 20 scans, resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e faixa de número de onda de 600 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Na avaliação comparativa dos espectros absorbância x número de onda obtidos, foi feita a normalização da absorbância.

### **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **3.1 EFEITO DOS DIFERENTES PRÉ-TRATAMENTOS NA ESTABILIDADE TÉRMICA E NA COMPOSIÇÃO DOS MATERIAIS DE REFORÇO**

A análise termogravimétrica foi empregada para estudo de estabilidade térmica e composição dos materiais de reforço à base de capim elefante. Na Figura 29 as curvas de perda de massa em função da temperatura são apresentadas. Pode-se observar que os pré-tratamentos Organosolv e de branqueamento resultaram em aumento na estabilidade térmica dos materiais em relação ao capim elefante virgem, o que fica mais evidente em temperaturas a partir de 250 °C. Para o capim elefante virgem, uma perda de massa superior a 40% ocorre na faixa de 250 °C, associada à decomposição da fração hemicelulósica. O percentual de hemicelulose para o capim elefante *Cameroon* é reportado na literatura em torno de 30% (MADAKADZE *et al.*, 2010; OBI REDDY *et al.*, 2014; ROCHA *et al.*, 2017), mas é possível que haja alguma variação na composição devido à região de obtenção do material. A perda de massa para o capim elefante virgem a partir de 350 °C está associada à presença de lignina, que foi de aproximadamente 20%, em linha com trabalhos da literatura (MADAKADZE *et al.*, 2010; OBI REDDY *et al.*, 2014). Os pré-tratamentos resultaram em deslignificação significativa dos materiais, conforme abordado no capítulo 4.

É possível observar uma degradação menor para as amostras de capim elefante tratado em relação ao capim elefante virgem em temperaturas próximas a 250 a 300 °C, o que mostra uma redução significativa no percentual de hemicelulose pós tratamento químico. O capim elefante tratado com hipoclorito de

sódio se destacou por apresentar massa final consideravelmente maior do que a das demais amostras na temperatura de 600 °C.

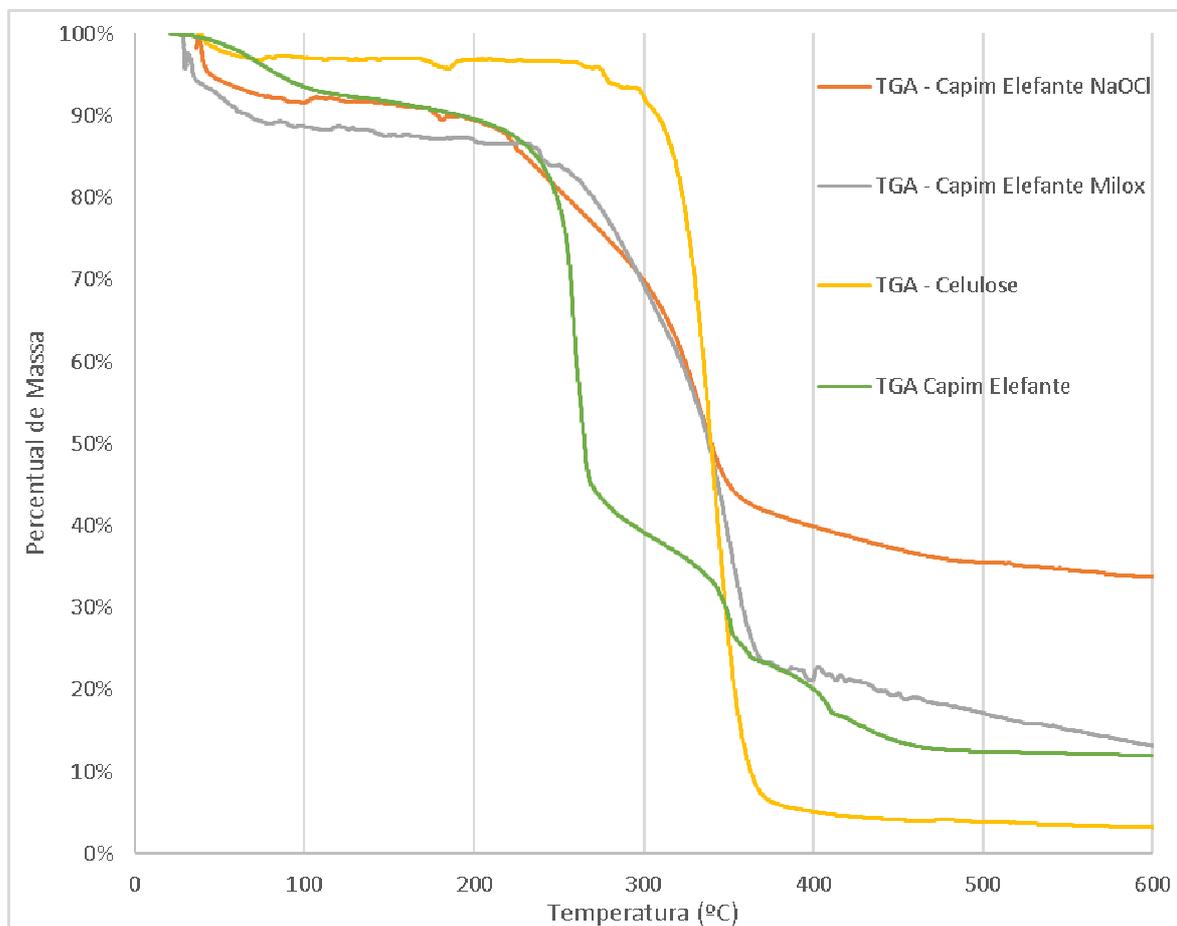


Figura 29 - Curvas TGA para Capim Elefante Submetido a Diferentes Tratamentos e Celulose Micro-cristalina.

### 3.2 PROCESSO DE CURA DE RESINAS E CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E MECÂNICA DE BLENDA

Nas seções 3.2.1 e 3.2.2 serão apresentados os resultados dos ensaios de tração para os compósitos particulados à base de capim elefante e ensaios de tração e compressão do óleo de soja epoxidado modificado com resina epóxi comercial Araldite M.

#### 3.2.1 ENSAIOS DE TRAÇÃO

A seguir, na Tabela 24 são apresentados os resultados dos ensaios de tração para a mistura de 50% de óleo de soja epoxidado e 50% de resina epóxi comercial Araldite M. A cura dos materiais foi realizada a 100 °C, com tempos

variando de 12 a 24 horas. Este estudo de redução na temperatura de cura foi motivado pela redução na estabilidade térmica da nano-celulose preparada por hidrólise com ácido sulfúrico, como será discutido mais adiante. Em um teste preliminar, verificou-se a carbonização da nano-celulose durante a cura a 150 °C na estufa, motivando a busca por um programa de cura mais brando.

Tabela 24 - Resultado de ensaios de tração para associação de resina epóxi e óleo de soja epoxidado em variados tempos de cura

Tempo de Cura a 100 °C	Limite de Resistência à Tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	% de Alongamento	Tenacidade (MPa)
12 horas	18 ± 2	148 ± 13	33 ± 5	5 ± 1
16 horas	21,1 ± 0,9	156 ± 4	33 ± 9	7 ± 1
20 horas	21,9 ± 0,5	174 ± 5	44 ± 3	7,4 ± 0,8
24 horas	20,6 ± 0,6	162 ± 13	33 ± 5	5 ± 1
Araldite M - 16 horas	54 ± 4	446 ± 18	25 ± 7	5,8 ± 0,5

Comparando-se a Tabela 23 com Tabela 24, verifica-se que o desempenho no ensaio de tração das misturas de 50% de cada resina com programa de cura de 20h a 100°C e 2h a 100°C seguidas por 7h a 150 °C são estatisticamente idênticos em termos do módulo de elasticidade e do limite de resistência à tração. O programa de cura em temperatura mais baixa, entretanto, exhibe maior percentual de alongamento, indicando material mais dúctil. Comparando-se os materiais obtidos nos tratados por 20 horas e por 24 horas, verificou-se que o primeiro apresentou maior resistência à tração e maior tenacidade, com os módulos de elasticidade estatisticamente iguais. Com o intuito de economia de energia, o programa de cura por 20 horas a 100 °C foi adotado para os testes com nano-compósitos de celulose.

A Figura 30 é uma ilustração do comportamento geral dos materiais resinosos quando submetidos a esforços de tração, com tratamento térmico de 24 horas a 100 °C.

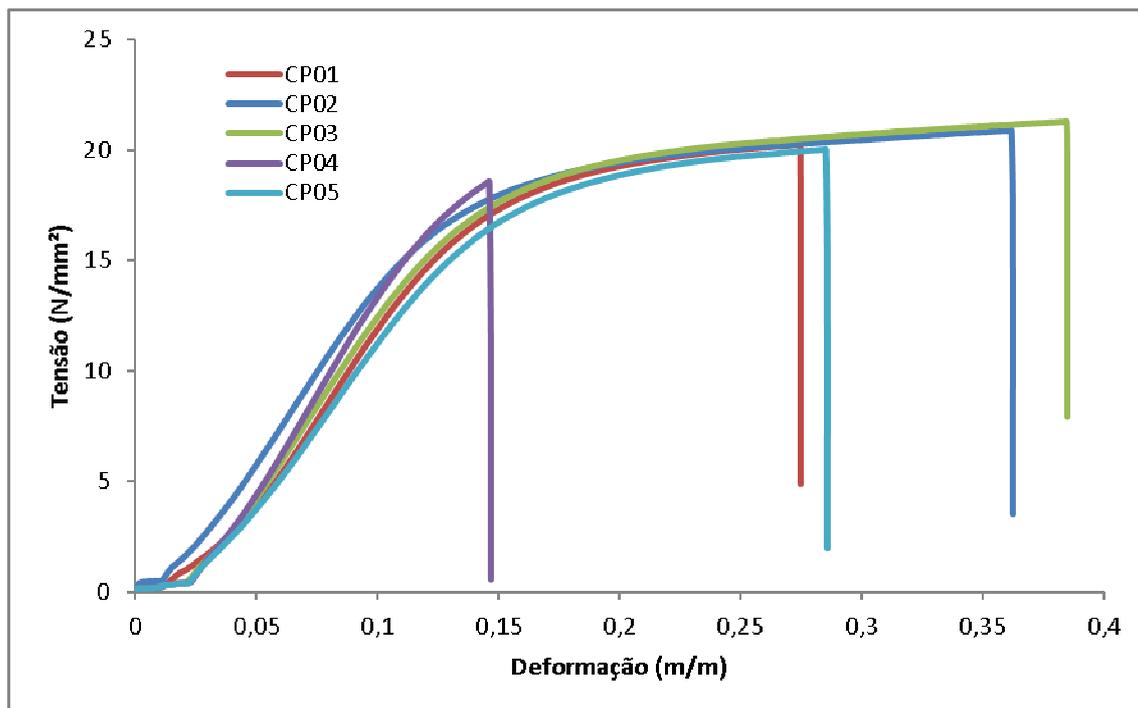


Figura 30 - Curva Tensão x Deformação no Ensaio de Tração para Blenda 50/50 curada a 100 °C por 24 horas.

A partir da análise da Figura 30, é possível notar que a adição de óleo de soja epoxidado tem efeito de aumento na ductilidade e na tenacidade da resina Araldite, saindo de um comportamento frágil para um comportamento dúctil, conforme previsto na literatura. Um fato notável da Figura 30 é o resultado do corpo de prova número 04, que sofreu fratura frágil, ocasionada provavelmente por alguma trinca ou bolha pré-existente no corpo de prova.

### 3.2.2 ENSAIOS DE COMPRESSÃO

Na Tabela 25, são apresentados os resultados dos ensaios de compressão realizados para a mistura de resinas epóxi curadas a 100 °C com variados tempos de cura, em termos da resistência à compressão, do módulo de elasticidade de compressão e do percentual de alongação.

Tabela 25 - Resultado de ensaios de compressão para associação de resina epóxi e óleo de soja epoxidado em variados tempos de cura

Tempo de Cura a 100 °C	Resistência à Compressão (MPa)	Módulo de Elasticidade de Compressão (MPa)	% de Alongamento
12 horas	123 ± 5	15 ± 2	56,4 ± 0,2
16 horas	139 ± 7	469 ± 9	55,9 ± 0,7
20 horas	140 ± 3	391 ± 34	56,6 ± 0,7
24 horas	128 ± 5	438 ± 20	55,9 ± 0,5
Amostra	Resistência à Compressão (MPa)	Módulo de Elasticidade de Compressão (MPa)	Endurecedor
Araldite M pura (**)	257 ± 15	1185 ± 64	Anidrido Maleico
Araldite M pura (**)	160 ± 16	1160 ± 20	Ren HY-956
(**) Dados do trabalho de Lage (LAGE, FERNANDO CABRAL, 2015).			

A partir da análise dos dados da Tabela 25, é possível verificar que a partir de 16 horas de cura, a diferença nos comportamentos na compressão é muito sutil. Não há diferença estatística entre as amostras curadas a 16 horas e 20 horas em termos do limite de resistência à compressão, tampouco do percentual de alongação. Observa-se, entretanto, que a amostra curada a 16 horas apresentou o maior módulo de resistência à compressão, indicando maior rigidez em comparação com todas as demais amostras. O baixo módulo de elasticidade de compressão da amostra curada a 12 horas é um indicativo de que não houve reticulação completa da resina, o que prejudicou o seu comportamento mecânico.

A viscosidade das resinas epóxi foi medida conforme norma ASTM D2196 (2015) e os dados estão apresentados na Tabela 26.

Tabela 26 - Dados de Viscosidade para Resinas Epóxi à Base de Óleo Vegetal e Comercial

Amostra	Viscosidade Dinâmica (cP)	Spindle e Rotação
Óleo de Soja	62,1	L2 (S62) – 100 rpm
Óleo de Soja Epoxidado	488,3	L2 (S62) – 50 rpm
Resina Araldite M	2513	L4 (S64) – 100 rpm
50% Óleo Epoxidado 50% Araldite M (Regra da Mistura)	1500	-----

Conforme pode-se observar na Tabela 26, a incorporação do óleo de soja epoxidado na formulação da resina reduz a viscosidade significativamente, o que contribui para a dispersão das partículas de reforço, seja com misturador mecânico, seja com um misturador de alto cisalhamento. É esperado que quanto maior o teor de óleo de soja epoxidado, menor a viscosidade da blenda. Entretanto, é importante ressaltar que a mistura de 50% de cada resina oferece propriedades de rigidez consideravelmente superiores às demais blendas testadas, conforme discutido, e por isso foi selecionada para a preparação dos materiais compósitos.

### 3.2.3 PROPRIEDADES TÉRMICAS DAS RESINAS

A Tabela 27 mostra os dados de temperatura de transição vítrea obtidos para diferentes blendas de óleo de soja epoxidado e resina Araldite M testadas.

Tabela 27 - Temperatura de Transição Vítrea para Diferentes Misturas de Óleo de Soja Epoxidado e Resina Araldite M.

Composição da Amostra	Temperatura de Transição Vítrea (°C)
Óleo Epoxidado Puro	61,28
Óleo Epoxidado Puro	57 (***)
10% Araldite M 90% Óleo Epoxidado	25,75
30% Araldite M 70% Óleo Epoxidado	61,14
50% Araldite M 50% Óleo Epoxidado	65,41
Araldite M pura	87,92
(***) Conforme trabalho de Altuna et. al. (ALTUNA et al., 2011)	

Por ter o óleo de soja epoxidado uma natureza flexível, é esperado que as blendas com mais alto teor deste possuam menor temperatura de transição vítrea. O resultado obtido para a blenda de 10% de resina Araldite M mostra que provavelmente há uma cura incompleta das resinas, já que a temperatura de transição vítrea obtida foi inclusive mais baixa que o próprio óleo de soja epoxidado. Isso explica, em parte, o desempenho muito ruim obtido no ensaio de tração, com os dados da Tabela 23. Com base nestes resultados, os compósitos com matriz de óleo de soja epoxidado e blenda 50/50 são os mais promissores para a preparação dos materiais compósitos particulados, com capim elefante tratado e com nano-celulose, respectivamente. Ressalta-se a proximidade na temperatura de transição vítrea do óleo de soja epoxidado com aquela obtida no trabalho de Altuna et. al. (2011).

A seguir, na Tabela 28 são apresentados os dados de temperatura de transição vítrea para as blendas 50/50 e diferentes tratamentos térmicos.

Tabela 28 - Temperatura de Transição Vítrea para Misturas de Óleo de Soja Epoxidado e Resina Araldite M (50/50) submetidas a diferentes tratamentos térmicos.

Tratamento Térmico	Temperatura de Transição Vítrea (°C)
16 horas a 100 °C	61,97
20 horas a 100 °C	72,02
24 horas a 100 °C	86,41

Observa-se na Tabela 28 que o tratamento com 24 horas é aquele em que se produz as resinas mais rígidas, devido à sua maior temperatura de transição vítrea, próxima àquela obtida para a resina Araldite M. Este é um forte indício de cura completa da mistura de resinas com o endurecedor MTHPA e, por isso, o tempo de cura de 24 horas será selecionado para a continuidade dos experimentos com nano-compósitos. Apesar de haver maior temperatura de transição vítrea para a blenda curada com 24 horas, o mesmo padrão não foi verificado nos ensaios de tração e compressão, em que não foi observada diferença estatística entre os tratamentos de 16, 20 e 24 horas, em termos de limite de resistência à tração e à compressão e também em termos dos módulos de compressão e de tração. O aumento na rigidez ficou demonstrado somente pela temperatura de transição vítrea.

### **3.3 EFEITO DA ADIÇÃO DE MATERIAIS DE REFORÇO À MATRIZ EPÓXI – CURA CONVENCIONAL**

Os resultados de ensaio de tração para os materiais compósitos preparados com celulose micro-cristalina, capim elefante e materiais derivados por processo de cura convencional em estufa são apresentados na Tabela 29. Para a determinação do grau de crosslink, foi utilizado o valor de referência de entalpia de cura de 230 J/g, conforme apresentado por Karger-Kocsis e colaboradores (2014) para uma mistura de 50% de epóxi comercial e 50% de óleo de soja epoxidado.

Tabela 29 – Resultados de ensaio de tração para materiais compósitos preparados com blenda de óleo de soja epoxidado e epóxi comercial Araldite M como matriz. Crosslink com aquecimento convencional e adições de 10% massa/massa de material de reforço.

Material de Reforço	Resistência à Tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Percentual de Alongamento	Tenacidade (MPa)	Grau de Crosslink estimado (%)
Matriz Pura	23 ± 2	182 ± 6	29 ± 3	5,1 ± 0,3	98,0%
Capim Elefante Controle	22 ± 4	577 ± 5	5 ± 1	0,52 ± 0,04	99,8%
Capim Elefante Tratado NaOCl	25 ± 2	549 ± 30	6,1 ± 0,6	0,84 ± 0,15	~100%
Capim Elefante Tratado Milox	23 ± 1	229 ± 46	13 ± 2	1,7 ± 0,4	96,7%
Celulose Micro-cristalina	15 ± 3	583 ± 23	2,8 ± 0,5	0,24 ± 0,07	99,5%

É possível observar na Tabela 29 que a incorporação dos materiais de reforço à base de capim elefante resultou em resistências à tração estatisticamente iguais em relação à matriz pura composta por óleo de soja epoxidado e epóxi comercial Araldite M. O material tratado com o Processo Milox não trouxe aumento estatístico no módulo de elasticidade em relação à matriz pura; para capim elefante virgem, capim elefante tratado com hipoclorito de sódio e para celulose micro-cristalina pode ser observado um aumento no módulo de elasticidade de até 200%, o que indica materiais com maior resistência mecânica em relação à matriz pura. Como consequência, os percentuais de alongamento foram menores, levando a um comportamento tendendo para frágil dos materiais compósitos. O aumento da rigidez dos compósitos em relação à matriz pura também está associado a um maior percentual de crosslink; com exceção do

reforço com o capim elefante tratado pelo processo Milox, todos os demais materiais apresentaram grau de cura superior à matriz pura após o processo de crosslink.

Quando a celulose micro-cristalina foi adicionada à matriz, houve uma diminuição na resistência à tração como consequência de uma má compatibilidade entre uma matriz hidrofóbica e o material de reforço hidrofílico. A adição de celulose micro-cristalina também resultou em menor absorção de energia no ensaio em relação a todos os outros compósitos e também em relação à matriz pura.

Os resultados de análise termogravimétrica e de temperatura de transição vítrea para os materiais compósitos com cura em estufa convectiva são mostrados na Tabela 30. Pode-se observar que não houve efeito da incorporação dos materiais de reforço na temperatura de transição vítrea dos materiais compósitos, com exceção do compósito preparado com celulose micro-cristalina, em que, ainda assim, o aumento na  $T_g$  foi de apenas 0,6 °C. Em termos do percentual de massa residual, o compósito preparado com capim elefante virgem apresentou o maior percentual (5,4%), seguido pelo material reforçado com capim elefante tratado com hipoclorito de sódio (4,8%).

Tabela 30 - Resultados de Análise Termogravimétrica e de Temperatura de Transição Vítrea para Materiais Compósitos com cura em Estufa Convectiva.

Material de Reforço	Temperatura de Transição Vítrea ( $T_g$ ) °C	Percentual de Massa Residual – TGA (%)
Matriz Pura	90	2,8%
Capim Elefante Controle	90	5,4%
Capim Elefante Tratado NaOCl	90	4,8%
Capim Elefante Tratado Milox	90	2,5%
Celulose Micro-cristalina	90,6	1,5%

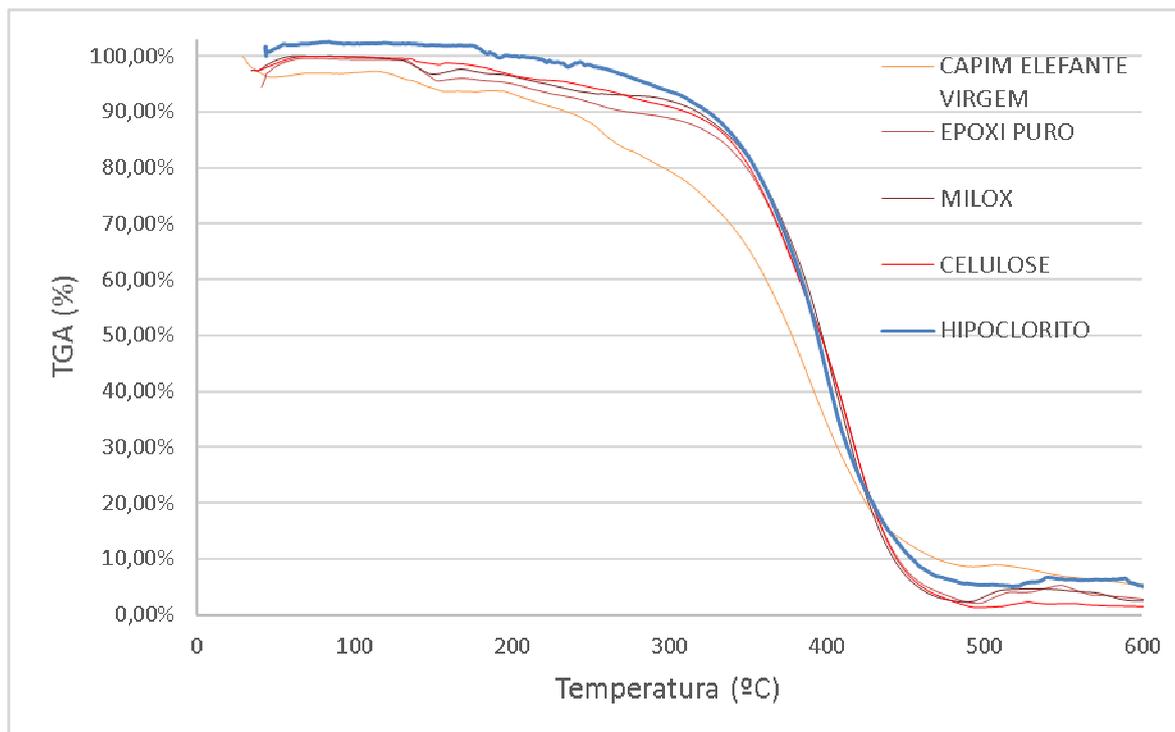


Figura 31 - Dados de Análise Termogravimétrica para Materiais Compósitos Particulados Preparados com aquecimento convencional.

Conforme pode ser observado no gráfico da Figura 31, a estabilidade térmica dos materiais compósitos foi bastante similar à da matriz epóxi pura. O compósito preparado com capim elefante virgem apresentou uma degradação maior do que os demais na faixa de 200 a 300 °C em função de um teor maior de hemicelulose. Especialmente na faixa de 150 a 350 °C, observa-se que a celulose e o capim elefante tratado pelo processo Milox conferiram um aumento na estabilidade térmica em relação à matriz pura. A adição de capim elefante resultou em maior estabilidade térmica desde a temperatura ambiente até 350 °C em relação à matriz pura.

Os espectros de infravermelho FTIR para a matriz epóxi pura e para o compósito preparado com capim elefante virgem são mostrados na Figura 32.

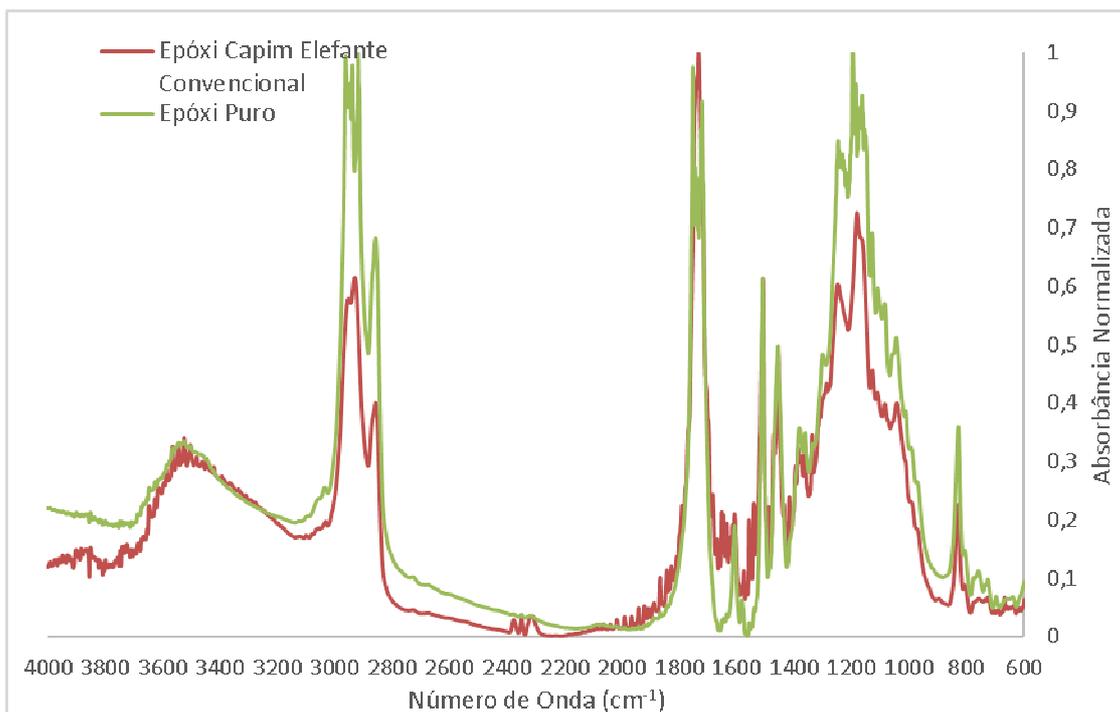


Figura 32 - Espectros de Infravermelho FTIR para matriz epóxi pura e para o compósito preparado com capim elefante virgem (crosslink em estufa).

Entre os picos associados ao grupo oxirano na resina epóxi comercial DGEBA (éter diglicidílico de bisfenol A, na sigla em inglês) sem crosslink, tem-se um pico em  $915\text{ cm}^{-1}$  e outro em  $1132\text{ cm}^{-1}$  (CHERDOUD-CHIHANI, MOUZALI e ABADIE, 1998), enquanto para o óleo de soja epoxidado há um pico na região de  $827\text{ cm}^{-1}$  (PEREZ *et al.*, 2009). O pico em  $915\text{ cm}^{-1}$  não é observado nem para o material compósito nem para o epóxi puro; já os picos em  $827\text{ cm}^{-1}$  e  $1132\text{ cm}^{-1}$  estão presentes nos dois materiais mas com maior altura no epóxi puro do que no compósito, o que é um indicativo de aumento de grau de cura pela incorporação do capim elefante e, conseqüentemente, maior rigidez. Este resultado está em linha com o de ensaio de tração mostrado na Tabela 29, em que foi visto um aumento de praticamente 200% no módulo de elasticidade do compósito em relação à matriz pura, associado a um aumento no percentual de cura de 98% para 99,8%.

Tabela 31 – Resultados de ensaio de tração para materiais compósitos preparados com blenda de óleo de soja epoxidado e epóxi comercial Araldite M como matriz. Crosslink em micro-ondas doméstico e adições de 10% massa/massa de material de reforço.

Material de Reforço	Resistência à Tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Percentual de Alongamento	Tenacidade (MPa)	Grau de Crosslink Estimado (%)
–	$8,3 \pm 0,5$	$107 \pm 27$	$16 \pm 3$	$1,1 \pm 0,4$	92,7%
Capim Elefante Controle	$8,6 \pm 0,8$	$89 \pm 7$	$39 \pm 9$	$2,7 \pm 0,8$	91,3%
Capim Elefante Tratado NaOCl	$7 \pm 2$	$121 \pm 17$	$6 \pm 2$	$0,20 \pm 0,09$	92,6%
Capim Elefante Tratado Milox	$8 \pm 1$	$89 \pm 14$	$10 \pm 2$	$0,46 \pm 0,05$	92,0%
Celulose Micro-cristalina	$5,4 \pm 0,7$	$154 \pm 15$	$5 \pm 1$	$0,17 \pm 0,04$	90,0%

A partir da análise da Tabela 31, de ensaios de tração de materiais compósitos preparados com processo de cura em micro-ondas, é possível observar que tanto a resistência à tração quanto o módulo de elasticidade da matriz pura e dos compósitos reforçados com materiais derivados de capim elefante são estatisticamente iguais. O compósito preparado com capim elefante virgem se destacou por um maior percentual de alongamento e maior tenacidade em relação a todos os outros materiais.

Comparando-se os processos de pré-tratamento de capim elefante, o processo com hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio levou a uma maior rigidez do material compósito por maior módulo de elasticidade e maior grau de cura em relação ao pré-tratamento Milox. Isso pode estar relacionado ao maior

percentual de deslignificação do primeiro pré-tratamento, que levou a uma maior afinidade entre a matriz epóxi e o material de reforço. Comparando-se os limites de resistência à tração, os resultados foram estatisticamente iguais, bem como o percentual de alongamento. O compósito reforçado com capim elefante tratado pelo processo Milox teve uma tenacidade superior aos compósitos preparados com capim elefante tratado com NaOCl e com celulose micro-cristalina.

A resistência à tração do compósito preparado com celulose micro-cristalina foi inferior à matriz pura, mas o módulo de elasticidade foi superior, indicando um aumento na resistência mecânica do material.

A mesma tendência foi observada para o compósito preparado com aquecimento convencional. Comparando-se a Tabela 29 com a Tabela 31, pode-se observar que o processo de cura em estufa levou a uma maior rigidez dos materiais compósitos produzidos e a um maior grau de cura em relação ao processamento em micro-ondas, em decorrência de um aquecimento mais eficiente e mais homogêneo pela circulação de ar, o que está de acordo com resultados da literatura (COLANGELO *et al.*, 2017). Entretanto, deve-se levar em consideração o gasto de energia no processo como um todo. Para efeitos de comparação, uma estufa convectiva como a utilizada neste trabalho tem uma potência média de 2350W, sendo utilizada por um período total de 10 horas entre o período de aquecimento e o período de permanência na temperatura desejada. O consumo total seria de 23.500 W.h ou 23,50 kWh para cada produção de material compósito. Além do melhor desempenho mecânico, o procedimento em estufa permite um aumento de escala, com a produção de material significativamente maior em relação a um micro-ondas doméstico.

Para o caso do micro-ondas doméstico utilizado, com um tempo de tratamento de 15 minutos e potência média de 240 W, o gasto de energia é estimado em 60 W.h ou 0,60 kWh por experimento, embora a produção estimada de material seja no mínimo 8x menor em relação à estufa. Levando isso em consideração, ter-se-ia um consumo energético de 4,80 kWh para a produção da mesma quantidade de material em relação à estufa. Ainda assim, a redução no consumo seria de 80%, sem levar em consideração que um micro-ondas

doméstico é um equipamento significativamente mais barato e de mais fácil manutenção do que uma estufa com circulação e renovação de ar.

Na Tabela 32, são apresentados os resultados de análise termogravimétrica e de temperatura de transição vítrea obtidos por DSC para os materiais compósitos polimerizados em micro-ondas. É possível ver um aumento da temperatura vítrea pela incorporação de materiais de reforço, sendo de pelo menos 3 °C, com destaque neste sentido para o compósito produzido com celulose micro-cristalina, que atingiu 90,5 °C de  $T_g$  e que obteve um maior módulo de elasticidade conforme mostrado na Tabela 31. Para a matriz pura, uma temperatura de transição vítrea de 87 °C foi obtida. Em termos do percentual de massa residual, houve destaque para o material compósito reforçado com capim elefante tratado com hipoclorito de sódio, que atingiu 4,4%.

Tabela 32 - Resultados de Análise Termogravimétrica e de Temperatura de Transição Vítrea para Materiais Compósitos com cura em Micro-Ondas.

Material de Reforço	Temperatura de Transição Vítrea ( $T_g$ ) °C	Percentual de Massa Residual – TGA (%)
Matriz Pura	87	2,9%
Capim Elefante Controle	90	0,9%
Capim Elefante Tratado NaOCl	90	4,4%
Capim Elefante Tratado Milox	90	3,4%
Celulose Micro-cristalina	90,5	3,0%

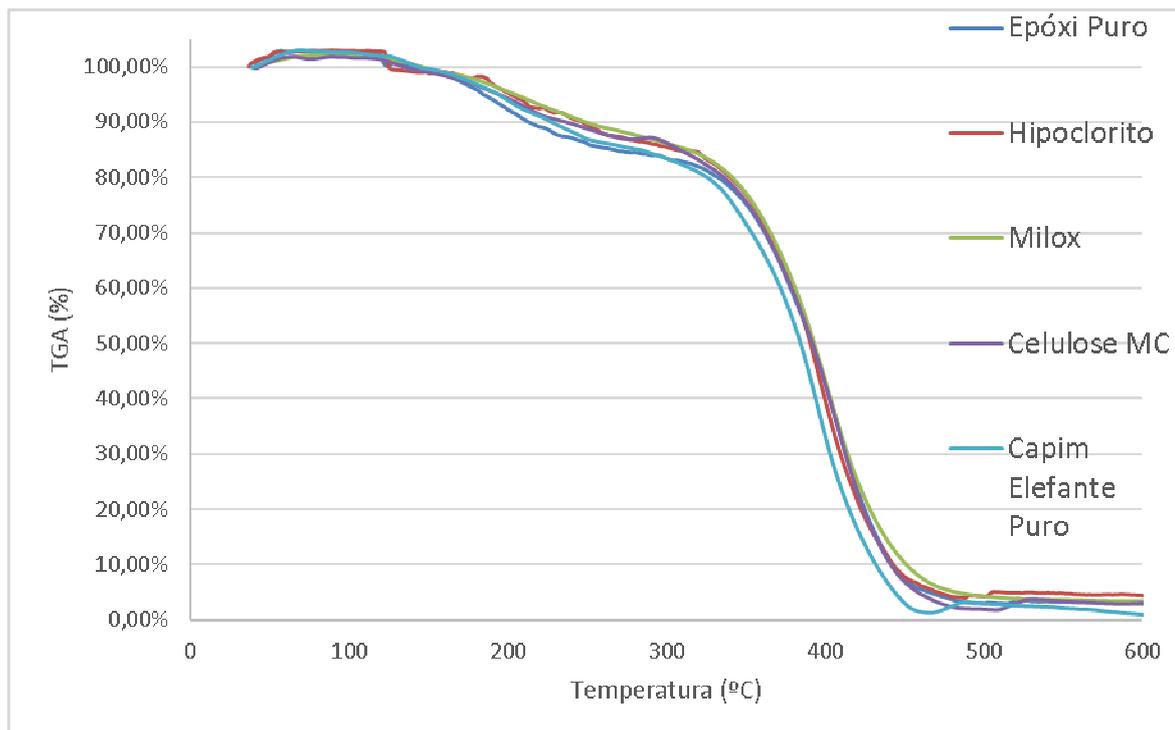


Figura 33 - Dados de Análise Termogravimétrica para Materiais Compósitos Particulados Preparados em Micro-Ondas.

Na Figura 33, observamos que o comportamento dos materiais compósitos foi similar ao da matriz pura. A partir de 150 °C, observa-se uma tendência sutil de maior estabilidade térmica para os compósitos reforçados com celulose e com capim elefante tratado em relação ao compósito reforçado com capim elefante puro e também em relação à matriz pura. O percentual de massa obtido após 500 °C foi inferior a 5 % para todas as amostras. A diferença de comportamento entre as amostras dos compósitos produzidos em micro-ondas foi menos evidente em relação aos produzidos em estufa. A estabilidade térmica reduzida é uma desvantagem do processo de produção de compósitos em micro-ondas, como pode ser observado na Figura 34, em que a diferença fica mais clara na faixa de temperaturas de 200 a 350 °C. Essa diferença de estabilidade térmica pode ser associada a um maior grau de cura para o epóxi após crosslink em estufa (98%) em relação àquele após crosslink em micro-ondas (92,7%). Essa observação está em linha com o trabalho de Kim e colaboradores (KIM, BYUNGJO *et al.*, 2015), que mostrou que estruturas mais rígidas (maior densidade de crosslink) são mais estáveis termicamente.

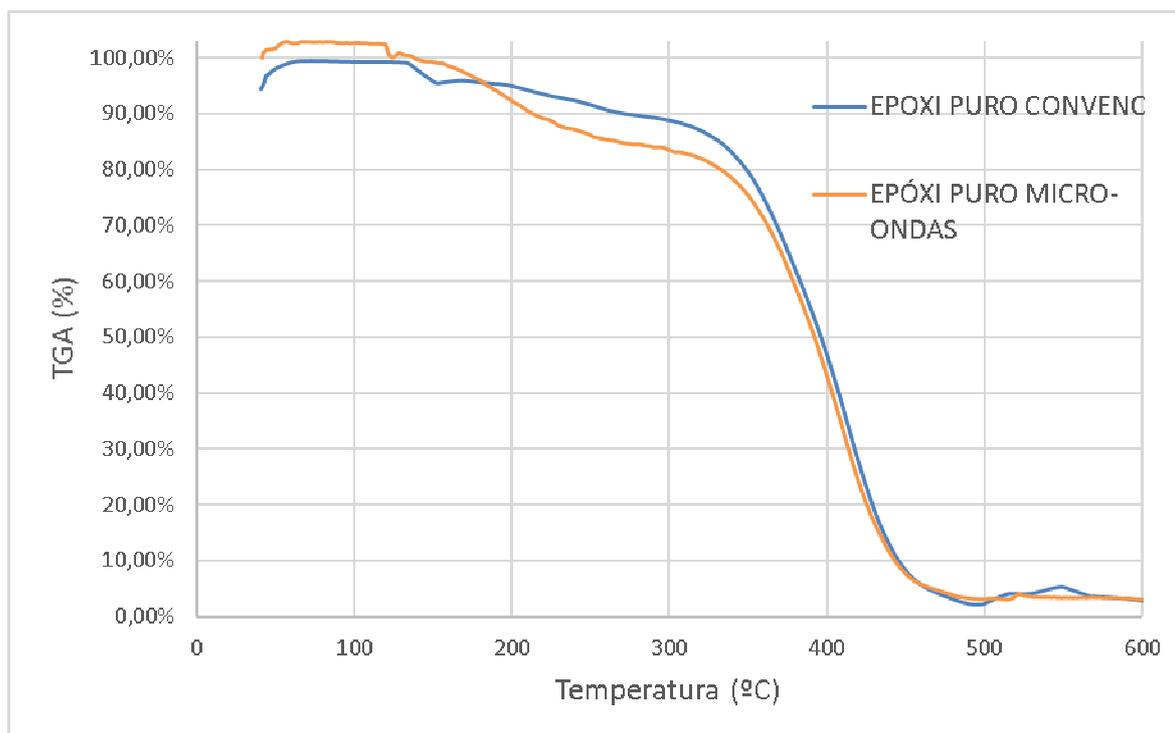


Figura 34 - Dados de Análise Termogravimétrica Comparativa para Epóxi Puro com Cura em Estufa e em Micro-Ondas.

Os espectros de infravermelho FTIR para a matriz epóxi pura e para o compósito preparado com capim elefante virgem são mostrados na Figura 35. Pode-se observar que os picos associados ao grupo epóxido em  $827\text{ cm}^{-1}$  e  $1132\text{ cm}^{-1}$  estão praticamente sobrepostos no gráfico, mas com altura maior para o material compósito. Este resultado está em linha com o maior grau de cura para o epóxi puro em relação ao compósito preparado com capim elefante, conforme apresentado na Tabela 31 e discutido anteriormente.

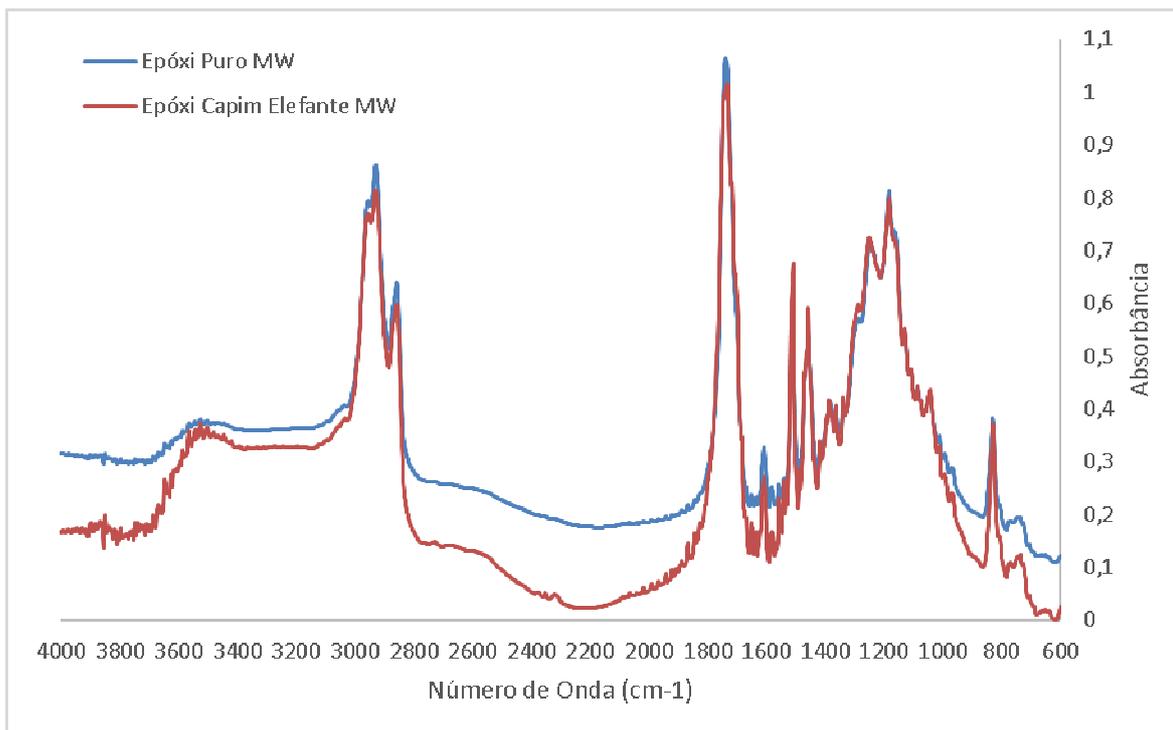


Figura 35 - Espectros de Infravermelho FTIR para matriz epóxi pura e para o compósito preparado com capim elefante virgem (crosslink em micro-ondas).

#### 4. CONCLUSÕES PARCIAIS

Neste capítulo foi feita uma avaliação comparativa de materiais compósitos particulados com processo de crosslink em micro-ondas e em estufa convectiva. Pode-se verificar uma maior dificuldade para a cura dos compósitos em micro-ondas em função de um aquecimento não homogêneo, que pode ter influenciado inclusive no desempenho mecânico dos materiais. No caso dos materiais polimerizados em estufa, houve um desempenho significativamente melhor do que o da matriz pura em termos do módulo de elasticidade, que aumentou próximo de 200% quando a matriz foi reforçada com celulose micro-cristalina e materiais derivados do capim elefante, com exceção do tratado com o processo Milox, em que o desempenho foi estatisticamente igual ao da matriz. Este comportamento foi refletido no grau de cura dos compósitos, também maior do que a matriz para todos os casos, exceto para o compósito reforçado com capim elefante tratado pelo processo Organosolv.

No caso dos compósitos produzidos em micro-ondas, verificou-se uma redução significativa no tempo para uma cura aparente, o que propicia uma redução importante no consumo de energia. Entretanto, o desempenho mecânico

foi inferior em relação aos compósitos tratados em estufa convectiva, o que se refletiu também em graus de cura mais próximos de 90%, com uma grande redução em relação aos tratados em estufa. Comparando-se as amostras de compósitos tratados em micro-ondas, a adição de materiais de reforço só resultou em aumento no módulo de elasticidade no caso em que a celulose foi usada como reforço, mas que resultou em redução na resistência à tração.

## CONCLUSÕES INTEGRADAS

Este trabalho teve como objetivo produzir materiais compósitos de fontes renováveis à base de uma matriz sustentável de óleo de soja epoxidado e de derivados de capim elefante submetidos a diferentes tratamentos químicos. O processo convencional de obtenção do óleo de soja epoxidado requer tempo considerável de reação, que foi reduzido com a utilização da irradiação de micro-ondas, levando a uma redução no tempo e também no consumo de energia, neste último caso de até 94%. Na epoxidação, o ácido cítrico se mostrou um candidato a substituir o ácido acético como carregador de oxigênio, sendo menos tóxico e que permite um processo de epoxidação mais seguro devido à sua menor volatilidade e menor reatividade. Na produção de materiais termofixos à base de óleo de soja epoxidado produzido por diferentes carregadores de oxigênio, verificou-se que a substituição de ácido acético por ácido cítrico não comprometeu significativamente o desempenho no ensaio de compressão. Entretanto, maiores viscosidades do óleo epoxidado produzido com ácido cítrico podem dificultar o processamento na produção de materiais compósitos dependendo do equipamento de dispersão utilizado.

Na produção dos materiais compósitos, o misturador de alto cisalhamento propiciou a produção de materiais com desempenho mecânico melhor do que as respectivas matrizes nos processos convencionais. A utilização de materiais de reforço de baixo custo à base de capim elefante levou a aumentos chegando a 247 vezes em relação a uma matriz de óleo de soja epoxidado puro. Os compósitos produzidos com óleo de soja epoxidado puro e reforço à base de capim elefante mostraram resultados próximos de algumas blendas de óleo epoxidado e resina epóxi de composição éter diglicidílico de bisfenol A, um derivado de petróleo.

Diferentes materiais compósitos foram produzidos utilizando-se óleo de soja epoxidado em associação à resina epóxi comercial, utilizando-se capim elefante tratado e não tratado como material de reforço, em que se discutiu os efeitos da adição dos materiais de reforço nas propriedades físico-químicas, térmicas e mecânicas com vistas a estabelecer futuras aplicações.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Nesta seção, são apresentados em forma de tópicos alguns estudos que estão além do escopo desta tese, mas que são de potencial para melhoria do desempenho dos materiais aqui produzidos.

Conforme discutido no capítulo 2, o óleo de soja epoxidado produzido com ácido cítrico possui desempenho mecânico comparável ao óleo epoxidado produzido com ácido acético, além de possuir maior ângulo de contato, o que torna a estrutura polimerizada mais resistente à umidade. Neste sentido, recomenda-se para trabalhos futuros que o óleo epoxidado de ácido cítrico seja estudado na produção de materiais compósitos com materiais lignocelulósicos tendo em vista a obtenção de materiais mais ambientalmente favoráveis.

Os óleos epoxidados produzidos em processos assistidos por micro-ondas (capítulo 3) foram caracterizados em termos de percentual de insaturações e teor de oxigênio oxirano, com significativa redução no tempo de reação, tanto para a produção com ácido acético quanto para a produção com ácido cítrico. Recomenda-se fazer uma caracterização mais aprofundada por espectroscopia no infravermelho para verificar o efeito do processo em micro-ondas em termos de compostos secundários formados. Também se recomenda que os óleos epoxidados sejam utilizados na produção de materiais compósitos, na forma pura ou em associação com resinas epóxi comerciais.

Nos capítulos 4 e 5 foram produzidos materiais compósitos utilizando óleos epoxidados e partículas de capim elefante, tendo sido observado um aumento da rigidez e, em determinados casos, também da resistência à tração. Recomenda-se que, conforme discutido no capítulo 1, seja feita a funcionalização das partículas por processos como acetilação, eterificação e incorporação de surfactantes, para melhoria de compatibilidade entre matriz e material de reforço, com vistas a melhorar o desempenho mecânico dos materiais, reduzir a tendência à absorção de umidade e aumentar a gama de possíveis aplicações.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDUL RASHID, Erfan Suryani; MUHD JULKAPLI, Nurhidayatullaili Binti; ABDUL HADI YEHYA, Wageeh. Reinforcement effect of nanocellulose on thermal stability of nitrile butadiene rubber (NBR) composites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 135, n. 32, p. 46594, 2018.

ABOLINS, Arnis *et al.* Tall Oil Fatty Acid Epoxidation Using Homogenous and Heterogeneous Phase Catalysts. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 28, n. 6, p. 1822–1831, 2020.

ABRAHAM, E *et al.* Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach. *Carbohydrate Polymers*, v. 86, n. 4, p. 1468–1475, 2011.

ADHVARYU, A; ERHAN, S Z. Epoxidized soybean oil as a potential source of high-temperature lubricants. *Industrial Crops and Products*, 173, v. 15, n. 3, p. 247–254, 2002.

AGO, Mariko; FERRER, Ana; ROJAS, Orlando J. Starch-Based Biofoams Reinforced with Lignocellulose Nanofibrils from Residual Palm Empty Fruit Bunches: Water Sorption and Mechanical Strength. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 4, n. 10, p. 5546–5552, 2016.

AGUILERA, Adriana Freitas *et al.* Epoxidation of Fatty Acids and Vegetable Oils Assisted by Microwaves Catalyzed by a Cation Exchange Resin. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 57, n. 11, p. 3876–3886, 2018.

AGUILERA, Adriana Freitas *et al.* Epoxidation of oleic acid under conventional heating and microwave radiation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 102, p. 70–87, 2016.

ALI, Fathilah *et al.* Thermal, mechanical and rheological properties of poly (lactic acid)/epoxidized soybean oil blends. *Polymer Bulletin*, v. 62, n. 1, p. 91–98, 2009.

AL-MULLA, Emad A Jaffar; SUHAIL, Adeel H; AOWDA, Saadon Abdulla. New biopolymer nanocomposites based on epoxidized soybean oil plasticized poly(lactic acid)/fatty nitrogen compounds modified clay: Preparation and characterization. *Industrial Crops and Products*, 22, v. 33, n. 1, p. 23–29, 2011.

ALTUNA, F I *et al.* Thermal and mechanical properties of anhydride-cured epoxy resins with different contents of biobased epoxidized soybean oil. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 120, n. 2, p. 789–798, 2011.

ALTUNA, Facundo I; PETTARIN, Valeria; WILLIAMS, Roberto J J. Self-healable polymer networks based on the cross-linking of epoxidised soybean oil by an aqueous citric acid solution. *Green Chemistry*, 9, v. 15, n. 12, p. 3360–3366, 2013.

ALWADANI, Norah; FATEHI, Pedram. Synthetic and lignin-based surfactants: Challenges and opportunities. *Carbon Resources Conversion*, v. 1, n. 2, p. 126–138, 2018.

ANSARI, Farhan *et al.* Cellulose nanofiber network for moisture stable, strong and ductile biocomposites and increased epoxy curing rate. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 63, n. Supplement C, p. 35–44, 2014.

ANVISA. *Regulamento Técnico sobre Aditivos Utilizados Segundo as Boas Práticas de Fabricação e Suas Funções. Resolução nº 386, de 05 de agosto de 1999*: ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. 1999

AOCS - The American Oil Chemists' Society. *AOCS Official Method Cd 9-57. Oxirane Oxygen*. 2009

ASTM International. *ASTM Standard Test Method for Determination of the Iodine Value of Fats and Oils*. D5554-15. West Conshohocken, PA: ASTM International. 2015

ASTM International. *ASTM Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*. D638-14. West Conshohocken, PA: ASTM International. 2014.

ASTM International. *ASTM Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Plastics*. D695-15. West Conshohocken, PA: ASTM International. 2015, p. 1–7.

ASTM International. *ASTM Standard Test Method for Epoxy Content of Epoxy Resins*. D1652-11. West Conshohocken, PA: ASTM International. 2019

ASTM International. *ASTM Standard Test Methods for Total, Primary, Secondary, and Tertiary Amine Values of Fatty Amines by Alternative Indicator Method*. D2074-11. West Conshohocken, PA: ASTM International. 2019

ASTM International. *ASTM Standard Test Methods for Rheological Properties of Non-Newtonian Materials by Rotational Viscometer*. D2196-15. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2015

AUCLAIR, Nicolas *et al.* Effects of surface modification of cellulose nanocrystals (CNCs) on curing behavior, optical, and thermal properties of soybean oil bio-nanocomposite. *Journal of Coatings Technology and Research*, v. 17, n. 1, p. 57–67, 2020.

AUGUSTSSON, Curt. *NM Epoxy Handbook*. 3a. ed. Ytterby, Suécia, 2004.

ÁVILA, Antonio F *et al.* Graphene-carbon nanotubes hybrids for composite materials. 2015, p. 1–12.

AZCAN, Nezihe; DANISMAN, Aysegul. Microwave assisted transesterification of rapeseed oil. *Fuel*, v. 87, n. Issues 10–11, p. 1781–1788, 2008.

AZCAN, Nezihe; YILMAZ, Ozlem. Microwave assisted transesterification of waste frying oil and concentrate methyl ester content of biodiesel by molecular distillation. *Fuel*, v. 104, p. 614–619, 2013.

BADIEI, Marzieh *et al.* Comparison of Chemical Pretreatment Methods for Cellulosic Biomass. *APCBEE Procedia*, v. 9, p. 170–174, mar. 2014.

BAHETI, Vijay *et al.* Influence of noncellulosic contents on nano scale refinement of waste jute fibers for reinforcement in polylactic acid films. *Fibers and Polymers*, v. 15, n. 7, p. 1500–1506, 2014.

BAJPAI, Pratima. Structure of lignocellulosic biomass. *Pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuel production*. Springer, 2016. p. 7–12.

BANDERA, Davide *et al.* Influence of mechanical treatments on the properties of cellulose nanofibers isolated from microcrystalline cellulose. *Reactive and Functional Polymers*, v. 85, p. 134–141, 2014.

BANERJEE, Moloy *et al.* Surface treatment of cellulose fibers with methylmethacrylate for enhanced properties of in situ polymerized PMMA/cellulose composites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 131, n. 2, p. n/a-n/a, jan. 2014.

BARBOSA, Tatiana M *et al.* Comparative Evaluation of Acid and Basic Thermo-Chemical Treatments in the Production of Adsorbents Based on Biodiesel Production Solid Residu. *International Journal of Environmental Science and Development*, v. 7, n. 4, p. 234–239, 2015.

BARLIANTI, Vera *et al.* Effect of Alkaline Pretreatment on Properties of Lignocellulosic Oil Palm Waste. *Procedia Chemistry*, v. 16, p. 195–201, 2015.

BARONCINI, Elyse A *et al.* Recent advances in bio-based epoxy resins and bio-based epoxy curing agents. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 133, n. 45, 2016.

BARRETO, A C H *et al.* Properties of sisal fibers treated by alkali solution and their application into cardanol-based biocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 42, n. 5, p. 492–500, 2011.

BENNETT, G. M. *Organic peroxides*. Nature. New York: John Wiley & Sons. , 1956.

BERMUDEZ-AGUIRRE, Daniela; BARBOSA-CANOVAS, Gustavo V. Disinfection of selected vegetables under nonthermal treatments: Chlorine, acid citric, ultraviolet light and ozone. *Food Control*, v. 29, n. 1, p. 82–90, 2013.

BHALERAO, Machhindra S *et al.* Epoxidised soybean oil–Cu/Cu<sub>2</sub>O bio-nanocomposite material: synthesis and characterization with antibacterial activity. *RSC advances*, v. 6, n. 45, p. 38906–38912, 2016.

BHALERAO, Machhindra S; KULKARNI, Vaishali M; PATWARDHAN, Anand V. Ultrasound-assisted chemoenzymatic epoxidation of soybean oil by using lipase as biocatalyst. *Ultrasonics sonochemistry*, v. 40, p. 912–920, 2018.

BICU, Ioan; MUSTATA, Fanica. Cellulose extraction from orange peel using sulfite digestion reagents. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 21, p. 10013–10019, 2011.

BISWAS, Subhankar *et al.* Physical and mechanical properties of jute, bamboo and coir natural fiber. *Fibers and Polymers*, v. 14, n. 10, p. 1762–1767, 2013.

BŁAŻEK, Kamila; DATTA, Janusz. Renewable natural resources as green alternative substrates to obtain bio-based non-isocyanate polyurethanes-review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 49, n. 3, p. 173–211, 2019.

BOYACÁ, Luis Alejandro; BELTRÁN, Ángela Aurora. Producción de epóxido de soya con ácido peracético generado in situ mediante catálisis homogénea TT - Soybean epoxide production with in situ peracetic acid using homogeneous catalysis. *Ingeniería e Investigación*, 1, v. 30, n. 1, p. 136–140, 2010.

BOYLE, Maureen A; MARTIN, Cary J; NEUNER, John D. Epoxy resins. *ASM Handbook Volume 21 Composites*, p. 78–89, 2001.

BRUM, Sarah S *et al.* Síntese de acetato de celulose a partir da palha de feijão utilizando N-bromossuccinimida (NBS) como catalisador. *Polímeros*, v. 22, n. 5, p. 447–452, 2012.

BUENO-FERRER, C; GARRIGOS, M C; JIMENEZ, A. Characterization and thermal stability of poly(vinyl chloride) plasticized with epoxidized soybean oil for food packaging. *Polymer Degradation and Stability* v. 95, n. 11, p. 2207–2212, 2010.

CAI, Xiaoshuang *et al.* Influence of ring-opening reactions on the kinetics of cottonseed oil epoxidation. *International Journal of Chemical Kinetics*, v. 50, n. 10, p. 726–741, 2018.

CALLISTER JR, William D. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 7. ed. Salt Lake City: John Wiley & Sons, 2007.

CAMANI, Paulo H *et al.* Microwave-assisted pretreatment of eucalyptus waste to obtain cellulose fibers. *Cellulose*, p. 1–19, 2020.

CAMPANELLA, Alejandrina; FONTANINI, Carina; BALTANAS, Miguel A. High yield epoxidation of fatty acid methyl esters with performic acid generated in situ. *Chemical Engineering Journal*, 53, v. 144, n. 3, p. 466–475, 2008.

CARVALHO, Danila Morais De; QUEIROZ, José Humberto De; COLODETTE, Jorge Luiz. Assessment of alkaline pretreatment for the production of bioethanol from eucalyptus, sugarcane bagasse and sugarcane straw. *Industrial Crops and Products*, v. 94, p. 932–941, 2016.

CEASER, Regan; CHIMPHANGO, Annie F A. Comparative analysis of physical and functional properties of cellulose nanofibers isolated from alkaline pre-treated wheat straw in optimized hydrochloric acid and enzymatic processes. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 171, p. 331–342, 2021.

CERQUEIRA, Daniel A *et al.* Caracterização de acetato de celulose obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar por  $^1\text{H}$ -RMN. *Polímeros*, v. 20, n. 2, p. 85–91, 2010.

CHAVAN, Vivek P; PATWARDHAN, Anand V; GOGATE, Parag R. Intensification of epoxidation of soybean oil using sonochemical reactors. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 54, p. 22–28, 2012.

CHEN, Wenshuai *et al.* Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. *Carbohydrate Polymers*, v. 83, n. 4, p. 1804–1811, 2011.

CHEN, Wei-Hsin Hsin; YE, Song-Ching Ching; SHEEN, Heng-Kuang Kuang. Hydrolysis characteristics of sugarcane bagasse pretreated by dilute acid solution in a microwave irradiation environment. *Applied Energy*, v. 93, p. 237–244, 2012.

CHEN, Genqiang *et al.* Comparison of productivity and quality of bacterial nanocellulose synthesized using culture media based on seven sugars from biomass. *Microbial biotechnology*, v. 12, n. 4, p. 677–687, 2019a.

CHEN, Mingjie *et al.* GVL Pulping facilitates nanocellulose production from woody biomass. *Green Chem.*, v. 21, n. 19, p. 5316–5325, 2019b.

CHERDOUD-CHIHANI, A; MOUZALI, M; ABADIE, M J M. Study of crosslinking AMS/DGEBA system by FTIR. *Journal of applied polymer science*, v. 69, n. 6, p. 1167–1178, 1998.

CHI, Kai; CATCHMARK, Jeffrey M. Enhanced dispersion and interface compatibilization of crystalline nanocellulose in polylactide by surfactant adsorption. *Cellulose*, v. 24, n. 11, p. 4845–4860, 2017.

CHIACCHIARELLI, Leonel Matías; CERRUTTI, Patricia; FLORES-JOHNSON, Emmanuel A. Compressive behavior of rigid polyurethane foams nanostructured with bacterial nanocellulose at low and intermediate strain rates. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 137, n. 20, p. 48701, maio 2020.

CHING, Yern Chee *et al.* Preparation and characterization of polyvinyl alcohol-based composite reinforced with nanocellulose and nanosilica. *BioResources*, v. 10, n. 2, p. 3364–3377, 2015.

CHINGA-CARRASCO, Gary *et al.* Bagasse—A major agro-industrial residue as potential resource for nanocellulose inks for 3D printing of wound dressing devices. *Additive Manufacturing*, v. 28, p. 267–274, 2019.

CHROBAK, Justyna *et al.* The use of modified vegetable oil from *Crambe abyssinica* as a lubricant base for the food industry. *Environmental Protection and Natural Resources/Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, v. 31, n. 1, p. 8–13, 2020.

CHUA, Seong-Chea; XU, Xuebing; GUO, Zheng. Emerging sustainable technology for epoxidation directed toward plant oil-based plasticizers. *Process Biochemistry*, 11, v. 47, n. 10, p. 1439–1451, 2012.

COLANGELO, F *et al.* Epoxy/glass fibres composites for civil applications: Comparison between thermal and microwave crosslinking routes. *Composites Part B: Engineering*, v. 126, p. 100–107, 2017.

COONEY, T. *Epoxidised Resins from Natural Renewable Resources*. 2009. 90 f. University of Southern Queensland, 2009.

COSTA, Ana Paula Oliveira. *Mecânico- Dinâmico De Resinas Epóxi a Base De Óleo De Soja Epoxidado*. 2001. 107 f. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001.

CRANSTON, Emily D; GRAY, Derek G. Morphological and Optical Characterization of Polyelectrolyte Multilayers Incorporating Nanocrystalline Cellulose. *Biomacromolecules*, v. 7, n. 9, p. 2522–2530, 2006.

CRIVELLO, J V; NARAYAN, R; STERNSTEIN, S S. Fabrication and mechanical characterization of glass fiber reinforced UV-cured composites from epoxidized vegetable oils. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 64, n. 11, p. 2073–2087, 1997.

DAI, Hongjie; HUANG, Yue; HUANG, Huihua. Eco-friendly polyvinyl alcohol/carboxymethyl cellulose hydrogels reinforced with graphene oxide and bentonite for enhanced adsorption of methylene blue. *Carbohydrate Polymers*, v. 185, p. 1–11, 2018.

DALLE VACCHE, Sara *et al.* Nanocellulose from Unbleached Hemp Fibers as a Filler for Biobased Photocured Composites with Epoxidized Cardanol. *Journal of Composites Science*, v. 5, n. 1, 2021.

DANOV, S M *et al.* Recent advances in the field of selective epoxidation of vegetable oils and their derivatives: a review and perspective. *Catalysis Science & Technology*, v. 7, n. 17, p. 3659–3675, 2017.

DAPIA, S; SANTOS, V; PARAJO, J C. Formic acid-peroxyformic acid pulping of *Fagus sylvatica*. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 16, v. 20, n. 4, p. 395–413, 2000.

DA SILVA, Mateus Soares. INCORPORAÇÃO DE GRUPOS FOSFATOS NA CELULOSE PARA USO COMO ADSORVENTE DE RODAMINA B. 2019.

DAVID, Christiane; FORNASIER, Roberto. Utilization of waste cellulose. 7. Kinetic study of the enzymatic hydrolysis of spruce wood pretreated by sodium hypochlorite. *Macromolecules*, v. 19, n. 3, p. 552–557, 1986.

DE LIMA, Giovanni F; DE SOUZA, Alana G; ROSA, Derval dos S. Nanocellulose as Reinforcement in Carboxymethylcellulose Superabsorbent Nanocomposite Hydrogels. *Macromolecular Symposia* v. 394, n. 1, p. 2000126, 1 dez. 2020.

DE SOUZA, Alana G; BARBOSA, Rennan F S; ROSA, Derval S. Nanocellulose from Industrial and Agricultural Waste for Further Use in PLA Composites. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 28, n. 7, p. 1851–1868, 2020.

DEEPA, B *et al.* Utilization of various lignocellulosic biomass for the production of nanocellulose: a comparative study. *Cellulose*, v. 22, n. 2, p. 1075–1090, 2015.

DI SERIO, Martino *et al.* Valuation of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–SiO<sub>2</sub> catalysts in soybean oil epoxidation. *Catalysis Today*, v. 192, n. 1, p. 112–116, 2012.

DIAZ, Jairo A *et al.* Iridescent cellulose nanocrystal/polyethylene oxide composite films with low coefficient of thermal expansion. *International Journal of Experimental and Computational Biomechanics*, v. 3, n. 3, p. 189–199, jan. 2015.

DINDA, Srikanta *et al.* Epoxidation of cottonseed oil by aqueous hydrogen peroxide catalysed by liquid inorganic acids. *Bioresource Technology*, v. 99, n. 9, p. 3737–3744, 2008.

DING, Cheng; MATHARU, Avtar S. *Recent developments on biobased curing agents: A review of their preparation and use.* ACS Sustainable Chemistry and Engineering: American Chemical Society. 2014

DIXIT, Savita *et al.* Natural Fibre Reinforced Polymer Composite Materials - A Review. *Polymers from Renewable Resources*, v. 8, n. 2, p. 71–78, 2017.

DO NASCIMENTO, Sandra Américo; REZENDE, Camila Alves. *Obtenção de whiskers de celulose a partir das folhas de capim elefante para aplicação em nanocompósitos poliméricos*. 2016, Natal, RN, Brasil: Metallum, 2016. p. 9073–9084.

DONG, Yue *et al.* Dissolution and hydrolysis of fibre sludge using hydroxyalkylimidazolium hydrogensulphate ionic liquids. *Biomass and Bioenergy*, v. 70, p. 461–467, 2014.

DREJER, Eivind B *et al.* Methanol-based acetoin production by genetically engineered *Bacillus methanolicus*. *Green Chem.*, v. 22, n. 3, p. 788–802, 2020.

DUFRESNE, Alain. Polysaccharide nano crystal reinforced nanocomposites. *Canadian Journal of Chemistry*, v. 86, n. 6, p. 484–494, 2008.

DWORAKOWSKA, Sylwia; BOGDAL, Dariusz; PROCIAK, Aleksander. Microwave-Assisted Synthesis of Polyols from Rapeseed Oil and Properties of Flexible Polyurethane Foams. *Polymers*, 7, v. 4, n. 3, p. 1462–1477, 2012.

EICHHORN, Stephen J *et al.* current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *Journal of materials science*, v. 45, n. 1, p. 1, 2010.

EL SHERBINY, Shakinaz A.; REFAAT, Ahmed A.; EL SHELTAWY, Shakinaz T. Production of biodiesel using the microwave technique. *Journal of Advanced Research*, v. 1, n. 4, p. 309–314, 2010.

ESPANA, J M *et al.* Properties of biobased epoxy resins from epoxidized soybean oil (ESBO) cured with maleic anhydride (MA). *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 89, n. 11, p. 2067–2075, 2012.

ESPINOZA-PEREZ, Judith D *et al.* Comparison of curing agents for epoxidized vegetable oils applied to composites. *Polymer Composites*, v. 32, n. 11, p. 1806–1816, 1 nov. 2011.

FAO/WHO. *Codex Standard for Named Vegetable Oils (CODEX-STAN 210)*. *The Codex Alimentarius*. Rome: Food and Agriculture Organization - World Health Organization. 1999

FARIAS, Maritana; MARTINELLI, Márcia; ROLIM, Guilherme Koszeniewski. Immobilized molybdenum acetylacetonate complex on montmorillonite K-10 as catalyst for epoxidation of vegetable oils. *Applied Catalysis A: General*, v. 403, n. 1, p. 119–127, 2011.

FAULSTICH DE PAIVA, Jane Maria; FROLLINI, Elisabete. Unmodified and modified surface sisal fibers as reinforcement of phenolic and lignophenolic

matrices composites: thermal analyses of fibers and composites. *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 291, n. 4, p. 405–417, 2006.

FEMEENA, P V *et al.* Spatial optimization of cropping pattern for sustainable food and biofuel production with minimal downstream pollution. *Journal of Environmental Management*, v. 212, p. 198–209, 2018.

FERDOUSI, Begum *et al.* Preparation and Potentiometric Measurement of Peroxydic Acid. *Electrochemistry -Tokyo-*, v. 74, p. 606–608, 1 ago. 2006.

FERRER, Ana *et al.* Reinforcement of polypropylene with lignocellulose nanofibrils and compatibilization with biobased polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 133, n. 34, set. 2016.

FERRER, Ana *et al.* Valorization of residual Empty Palm Fruit Bunch Fibers (EPFBF) by microfluidization: Production of nanofibrillated cellulose and EPFBF nanopaper. *Bioresource Technology*, v. 125, p. 249–255, 2012.

FILHO, Luiz Carlos Gonçalves *et al.* Hydrolysis of Banana Tree Pseudostem and Second-Generation Ethanol Production by *Saccharomyces Cerevisiae*. *Journal of Environmental Science and Engineering A*, v. 10, n. 2, p. 65–69, 2013.

FLORIAN, Tiappi Deumaga Mathias *et al.* Chemical composition analysis and structural features of banana rachis lignin extracted by two organosolv methods. *Industrial Crops and Products*, v. 132, p. 269–274, 2019.

FORTUNATI, E *et al.* Cellulose nanocrystals extracted from okra fibers in PVA nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 128, n. 5, p. 3220–3230, jun. 2013.

FOSTER, E Johan *et al.* Current characterization methods for cellulose nanomaterials. *Chem. Soc. Rev.*, v. 47, n. 8, p. 2609–2679, 2018.

FRONE, Adriana Nicoleta *et al.* PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF PVA COMPOSITES WITH CELLULOSE NANOFIBERS OBTAINED BY ULTRASONICATION. *BioResources; Vol 6, No 1 (2011)*, jan. 2011.

FU, Dongbao; MAZZA, Giuseppe; TAMAKI, Yukihiro. Lignin Extraction from Straw by Ionic Liquids and Enzymatic Hydrolysis of the Cellulosic Residues. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 58, n. 5, p. 2915–2922, 2010.

FUMAGALLI, Matthieu *et al.* Rubber materials from elastomers and nanocellulose powders: filler dispersion and mechanical reinforcement. *Soft Matter*, v. 14, n. 14, p. 2638–2648, 2018.

FUNAZUKURI, Toshitaka; OZAWA, Shingo. Effects of Pretreatment with Ionic Liquids on Cellulose Hydrolysis under Hydrothermal Conditions. *Molecules (Basel, Switzerland)*, v. 24, n. 19, p. 3572, 2019.

GALLI, Federico *et al.* Epoxy Methyl Soyate as Bio-Plasticizer: Two Different Preparation Strategies. *Iconbm: International Conference on Biomass, Pts 1 and 2*. May 04-07, 2014 Florence, ITALY Italian Assoc Chem Engr 1 978-88-95608-28-0, v. 37, p. 601–606, 2014.

GOGOI, Pronob; BORUAH, Monalisha; *et al.* Blends of Epoxidized Alkyd Resins Based on Jatropha Oil and the Epoxidized Oil Cured with Aqueous Citric Acid Solution: A Green Technology Approach. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 1, v. 3, n. 2, p. 261–268, 2015a.

GOGOI, Pronob; HORO, Himali; *et al.* In situ synthesis of green bionanocomposites based on aqueous citric acid cured epoxidized soybean oil-carboxylic acid functionalized multiwalled carbon nanotubes. *Industrial Crops and Products*, v. 76, p. 346–354, 2015b.

GOPI, S *et al.* General scenarios of cellulose and its use in the biomedical field. *Materials Today Chemistry*, v. 13, p. 59–78, 2019.

GOUD, Vaibhav V; PRADHAN, Narayan C; PATWARDHAN, Anand V. Epoxidation of karanja (*Pongamia glabra*) oil by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 83, n. 7, p. 635–640, 2006.

GUPTA, A P *et al.* Synthesis and characterization of acrylated epoxidized soybean oil for UV cured coatings. *Polymer Engineering & Science*, v. 51, n. 6, p. 1087–1091, 2011a.

GUPTA, A P; AHMAD, Sharif; DEV, Anshu. Modification of novel bio-based resin-epoxidized soybean oil by conventional epoxy resin. *Polymer Engineering & Science*, v. 51, n. 6, p. 1087–1091, 2011b.

HAMZAH, Fazlena; IDRIS, Ani; SHUAN, Tan Khai. Preliminary study on enzymatic hydrolysis of treated oil palm (*Elaeis*) empty fruit bunches fibre (EFB) by using combination of cellulase and  $\beta$  1-4 glucosidase. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, n. 3, p. 1055–1059, 2011.

HAO, L C *et al.* 2 - Natural fiber reinforced vinyl polymer composites. In: SAPUAN, S M; ISMAIL, H; ZAINUDIN, E S (Org.). *Natural Fibre Reinforced Vinyl Ester and Vinyl Polymer Composites*. Woodhead Publishing, 2018. p. 27–70.

HATFIELD, Ronald; FUKUSHIMA, Romualdo S. Can lignin be accurately measured? *Crop science*, v. 45, n. 3, p. 832–839, 2005.

HAVERTY, Donncha *et al.* Autothermal, single-stage, performic acid pretreatment of *Miscanthus x giganteus* for the rapid fractionation of its biomass components into a lignin/hemicellulose-rich liquor and a cellulase-digestible pulp. *Bioresource Technology*, v. 109, n. Supplement C, p. 173–177, 2012.

HAYNES, W M; LIDE, D R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 93th NV-ed. Boca Raton, Fla: CRC, 2012.

HEINZE, Thomas; KOSCHELLA, Andreas. *Solvents applied in the field of cellulose chemistry: a mini review*. *Polímeros* .SciELO, 2005

HERVY, Martin *et al.* Life cycle assessment of nanocellulose-reinforced advanced fibre composites. *Composites Science and Technology*, v. 118, p. 154–162, 2015.

HIETALA, Maiju *et al.* Potential of municipal solid waste paper as raw material for production of cellulose nanofibres. *Waste Management*, v. 80, p. 319–326, 2018.

HUANG, Lijie *et al.* Preparation and mechanical properties of modified nanocellulose/PLA composites from cassava residue. *AIP Advances*, v. 8, n. 2, p. 025116, 2018.

HUERTAS, María José; MATILLA, Miguel A. Training bacteria to produce environmentally friendly polymers of industrial and medical relevance. *Microbial biotechnology*, v. 13, n. 1, p. 14–16, 2020.

IMMONEN, Kirsi; LAHTINEN, Panu; PERE, Jaakko. Effects of Surfactants on the Preparation of Nanocellulose-PLA Composites. *Bioengineering*, v. 4, n. 4, 2017.

IOELOVICH, M. Chapter 9. Nanocellulose – Fabrication, Structure, Properties and Application in the Area of Care and Cure, 2016. p. 243–288.

ISO. ISO 302:2012(E) Pulps-Determination of Kappa number. 2012.

JABBAR, Abdul *et al.* Nanocellulose coated woven jute/green epoxy composites: Characterization of mechanical and dynamic mechanical behavior. *Composite Structures*, v. 161, n. Supplement C, p. 340–349, 2017.

JAHAN, M Sarwar *et al.* Jute as raw material for the preparation of microcrystalline cellulose. *Cellulose*, v. 18, n. 2, p. 451–459, 2011.

JIA, Puyou *et al.* Plasticizers derived from biomass resources: A short review. *Polymers*, v. 10, n. 12, p. 1303, 2018.

JIN, Fan-Long Long; PARK, Soo-Jin Jin. Thermomechanical behavior of epoxy resins modified with epoxidized vegetable oils. *Polymer International* v. 57, n. 4, p. 577–583, 2008.

KALOGIANNIS, K G *et al.* Lignocellulosic Biomass Fractionation as a Pretreatment Step for Production of Fuels and Green Chemicals. *Waste and Biomass Valorization*, Si 0, v. 6, n. 5, p. 781–790, 2015.

KAMEL, Rabab *et al.* Nanocellulose: From an agricultural waste to a valuable pharmaceutical ingredient. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 163, p. 1579–1590, 2020.

KARGARZADEH, Hanieh *et al.* Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers. *Cellulose*, v. 19, n. 3, p. 855–866, 2012.

KARGARZADEH, Hanieh; IOELOVICH, Michael; *et al.* *Methods for Extraction of Nanocellulose from Various Sources. Handbook of Nanocellulose and Cellulose Nanocomposites*, Wiley Online Books, 2017a.

KARGARZADEH, Hanieh; MARIANO, Marcos; *et al.* Recent developments on nanocellulose reinforced polymer nanocomposites: A review. *Polymer*, v. 132, p. 368–393, 2017b.

KARGER-KOCSIS, J *et al.* Curing, gelling, thermomechanical, and thermal decomposition behaviors of anhydride-cured epoxy (DGEBA)/epoxidized soybean oil compositions. *Polymer Engineering & Science*, v. 54, n. 4, p. 747–755, 1 abr. 2014.

KARP, Susan Grace *et al.* Pretreatment strategies for delignification of sugarcane bagasse: a review. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, v. 56, p. 679–689, 2013.

KESKIN, Tugba *et al.* Chapter 12 - Biohydrogen Production From Solid Wastes. In: PANDEY, ASHOK *et al.* (Org.). *Biohydrogen (Second Edition)*. Elsevier, 2019. p. 321–346.

KIM, Jun Tae; NETRAVALI, Anil N. Mercerization of sisal fibers: Effect of tension on mechanical properties of sisal fiber and fiber-reinforced composites. *Composites Part A: Applied science and manufacturing*, v. 41, n. 9, p. 1245–1252, 2010.

KIM, Jon Ran; SHARMA, Suraj. The development and comparison of bio-thermoset plastics from epoxidized plant oils. *Industrial Crops and Products*, 27, v. 36, n. 1, p. 485–499, 2012.

KIM, Jun Tae; NETRAVALI, Anil N. Fabrication of advanced “green” composites using potassium hydroxide (KOH) treated liquid crystalline (LC) cellulose fibers. *Journal of Materials Science*, v. 48, n. 11, p. 3950–3957, 2013.

KIM, Byungjo *et al.* Influence of crosslink density on the interfacial characteristics of epoxy nanocomposites. *Polymer*, v. 60, p. 186–197, 2015.

KIM, Jun Seok; LEE, Y Y; KIM, Tae Hyun. A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, v. 199, p. 42–48, 2016.

KUMAR, Sudheer *et al.* Epoxidized soybean oil-based epoxy blend cured with anhydride-based cross-linker: thermal and mechanical characterization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 56, n. 3, p. 687–698, 2017.

KUNCHO, Christopher N; SCHMIDT, Daniel F; REYNAUD, Emmanuelle. Effects of Catalyst Content, Anhydride Blending, and Nanofiller Addition on Anhydride-Cured Epoxidized Linseed Oil-Based Thermosets. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 56, n. 10, p. 2658–2666, 2017.

KUO, Pei-Yu *et al.* Nanocellulose composites with enhanced interfacial compatibility and mechanical properties using a hybrid-toughened epoxy matrix. *Carbohydrate Polymers*, v. 177, p. 249–257, 2017.

KURAŃSKA, Maria *et al.* Investigation of epoxidation of used cooking oils with homogeneous and heterogeneous catalysts. *Journal of Cleaner Production*, v. 236, p. 117615, 2019.

KWAK, M *et al.* Microwave curing of carbon–epoxy composites: Penetration depth and material characterisation. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 75, p. 18–27, 2015.

LAGE *et al.* Epoxidized Vegetable Oil as a Sustainable Ingredient in Welding Electrode Coatings. 2014, Trans Tech Publ, 2014. p. 87–91.

LAGE, Fernando C; SUZUKI, Andréia H; OLIVEIRA, Leandro S. Comparative evaluation of conventional and microwave assisted epoxidation of soybean oil with citric acid, acetic acid using homogeneous and heterogeneous catalysis. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, p. 1–14, 2021.

LAGE, Fernando C. *Produção e Caracterização Química, Térmica e Mecânica de Resinas Epóxi a Base de óleos Vegetais Para Aplicação em Soldagem a Arco Com Eletrodos Revestidos*. 2015. 120 f. Universidade Federal de Minas Gerais, 2015.

LAVORATTI, Alessandra; SCIENZA, Lisete Cristine; ZATTERA, Ademir José. Dynamic-mechanical and thermomechanical properties of cellulose nanofiber/polyester resin composites. *Carbohydrate polymers*, v. 136, p. 955–963, 2016.

- LEE, Sun Young *et al.* Nanocellulose reinforced PVA composite films: Effects of acid treatment and filler loading. *Fibers and Polymers*, v. 10, n. 1, p. 77–82, 2009.
- LEE, Yong-Jae; CHUNG, Chang-Ho; DAY, Donal F. Sugarcane bagasse oxidation using a combination of hypochlorite and peroxide. *Bioresource Technology*, v. 100, n. 2, p. 935–941, 2009.
- LEE, Mei-Kuei *et al.* Pyrolysis of napier grass in an induction-heating reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 88, n. 2, p. 110–116, 2010.
- LEE, H V; HAMID, S B A; ZAIN, S K. Conversion of Lignocellulosic Biomass to Nanocellulose: Structure and Chemical Process. *The Scientific World Journal*, v. 2014, p. 631013, 2014.
- LEE, You Jung; PARK, Chang Kyu; KIM, Seong Hun. Fabrication of castor-oil/polycaprolactone based bio-polyurethane foam reinforced with nanocellulose. *Polymer Composites*, v. 39, n. 6, p. 2004–2011, jun. 2018.
- LEE, Hohyun *et al.* Chemical and physical reinforcement behavior of dialdehyde nanocellulose in PVA composite film: A comparison of nanofiber and nanocrystal. *Carbohydrate Polymers*, v. 232, p. 115771, 2020.
- LEITNER, Johannes *et al.* Sugar beet cellulose nanofibril-reinforced composites. *Cellulose*, v. 14, n. 5, p. 419–425, 2007.
- LENG, Erwei *et al.* In situ structural changes of crystalline and amorphous cellulose during slow pyrolysis at low temperatures. *Fuel*, v. 216, p. 313–321, 2018.
- LEVENEUR, Sébastien *et al.* Epoxidation of vegetable oils under microwave irradiation. *Chemical Engineering Research and Design*, Si 0, v. 92, n. 8, p. 1495–1502, 2014.
- LEVENEUR, Sébastien; ESTEL, Lionel; CRUA, Cyril. Thermal risk assessment of vegetable oil epoxidation. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 122, n. 2, p. 795–804, 2015.
- LEVENEUR, Sébastien. Thermal Safety Assessment through the Concept of Structure–Reactivity: Application to Vegetable Oil Valorization. *Organic Process Research & Development*, v. 21, n. 4, p. 543–550, 21 abr. 2017.
- LI, Lulu *et al.* Modification of polyethersulfone hemodialysis membrane by blending citric acid grafted polyurethane and its anticoagulant activity. *Journal of Membrane Science*, /B-4401-2015 43 Zhao, Weifeng/B-4401-2015 43, v. 405, p. 261–274, 2012.

LI, Hongqiang; XU, Jian. Optimization of microwave-assisted calcium chloride pretreatment of corn stover. *Bioresource Technology*, v. 127, p. 112–118, 2013.

LI, Ming *et al.* Effect of surface wettability on the antibacterial activity of nanocellulose-based material with quaternary ammonium groups. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 554, p. 122–128, 2018.

LI, Ming-Fei; YANG, Sheng; SUN, Run-Cang. Recent advances in alcohol and organic acid fractionation of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, v. 200, p. 971–980, 2016.

LI, Qiang *et al.* Improving enzymatic hydrolysis of wheat straw using ionic liquid 1-ethyl-3-methyl imidazolium diethyl phosphate pretreatment. *Bioresource Technology*, v. 100, n. 14, p. 3570–3575, 2009.

LIGERO, P; VEGA, A; VILLAVARDE, J J. Delignification of *Miscanthus* × *Giganteus* by the Milox process. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 9, p. 3188–3193, 2010.

LIU, Zengshe; ERHAN, Sevim Z; XU, Jingyuan. Preparation, characterization and mechanical properties of epoxidized soybean oil/clay nanocomposites. *Polymer*, v. 46, n. 23, p. 10119–10127, 2005.

LIU, Zengshe *et al.* “Green” Composites from Renewable Resources: Preparation of Epoxidized Soybean Oil and Flax Fiber Composites. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 54, n. 6, p. 2134–2137, 2006.

LIU, Chao *et al.* Properties of nanocellulose isolated from corncob residue using sulfuric acid, formic acid, oxidative and mechanical methods. *Carbohydrate Polymers*, v. 151, p. 716–724, 2016.

LLIGADAS, Gerard *et al.* Renewable polymeric materials from vegetable oils: a perspective. *Materials today*, v. 16, n. 9, p. 337–343, 2013.

LU, Jue; ASKELAND, Per; DRZAL, Lawrence T. Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications. *Polymer*, v. 49, n. 5, p. 1285–1296, 2008.

MADAKADZE, I C *et al.* Evaluation of pulp and paper making characteristics of elephant grass (*Pennisetum purpureum* Schum) and switchgrass (*Panicum virgatum* L.). *African Journal of Environmental Science and Technology*, v. 4, n. July, p. 465–470, 2010.

MAENZ, Stefan *et al.* Mechanical properties of microwave cured glass fibre epoxy composites prepared by resin transfer moulding. *Journal of Composite Materials*, 0, v. 49, n. 23, p. 2839–2847, 2015.

MAIA, Thiago Henrique Silveira *et al.* Polyethylene cellulose nanofibrils nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, v. 173, p. 50–56, 2017.

MALLICK, P. K. *Composites Engineering Handbook*. 1st. ed. New York: CRC Press, 1997.

MANDAL, Arup; CHAKRABARTY, Debabrata. Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization. *Carbohydrate Polymers*, 62, v. 86, n. 3, p. 1291–1299, 2011.

MARIÑO, Mayra *et al.* Enhanced Materials from Nature: Nanocellulose from Citrus Waste. *Molecules*, v. 20, n. 4, p. 5908–5923, 2015.

MARTÍ-FERRER, Ferran *et al.* Flour rice husk as filler in block copolymer polypropylene: Effect of different coupling agents. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 99, n. 4, p. 1823–1831, 2006.

MEADOWS, Shatori *et al.* Comparative Analysis on the Epoxidation of Soybean Oil using Formic and Acetic Acids. *Polymers and Polymer Composites*, v. 26, n. 4, p. 289–298, 2018.

MEIRELLES, Aureliano Agostinho Dias; COSTA, Ana Letícia Rodrigues; CUNHA, Rosiane Lopes. The stabilizing effect of cellulose crystals in O/W emulsions obtained by ultrasound process. *Food Research International*, v. 128, p. 108746, 2020.

MELTON, Laurence D; SMITH, Bronwen G. *Current Protocols in Food Analytical Chemistry*. p. E.3.2.1-E.3.2.13, 2001.

MISHRA, Shweta; KHARKAR, Prashant S; PETHE, Anil M. Biomass and waste materials as potential sources of nanocrystalline cellulose: Comparative review of preparation methods (2016 – Till date). *Carbohydrate Polymers*, v. 207, p. 418–427, 2019.

MIYAGAWA, Hiroaki *et al.* Thermo-Physical and Impact Properties of Epoxy Containing Epoxidized Linseed Oil, 1. *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 289, n. 7, p. 629–635, 2004.

MIYAGAWA, Hiroaki *et al.* Biobased epoxy/clay nanocomposites as a new matrix for CFRP. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 37, n. 1, p. 54–62, 2006.

MOHANTY, Amar *et al.* Natural Fibers, Biopolymers, And Biocomposites. *Soy Protein-based Plastics, Blends, and Composites* v. 1. p. 1–36, 2005.

MONTES, Sarah *et al.* Synergistic reinforcement of poly(vinyl alcohol) nanocomposites with cellulose nanocrystal-stabilized graphene. *Composites Science and Technology*, v. 117, n. Supplement C, p. 26–31, 2015.

MOOTERI, Pankaj S *et al.* Studies on Mechanical Behavior of Microwave and Thermally Cured Glass Fiber Reinforced Polymer Composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v. 25, n. 5, p. 503–512, 2006.

MORAN, Juan I *et al.* Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose*, 277, v. 15, n. 1, p. 149–159, 2008.

MORENOV, Valentin *et al.* System of comprehensive energy-efficient utilization of associated petroleum gas with reduced carbon footprint in the field conditions. *Energies*, v. 13, n. 18, p. 4921, 2020.

MORES, Sabrina *et al.* Citric acid bioproduction and downstream processing: Status, opportunities, and challenges. *Bioresource Technology*, p. 124426, 2020.

MORIANA, Rosana; VILAPLANA, Francisco; EK, Monica. Cellulose Nanocrystals from Forest Residues as Reinforcing Agents for Composites: A Study from Macro- to Nano-Dimensions. *Carbohydrate Polymers*, v. 139, p. 139–149, 2016.

MUELLER, Silvana; WEDER, Christoph; FOSTER, E Johan. Isolation of cellulose nanocrystals from pseudostems of banana plants. *RSC advances*, v. 4, n. 2, p. 907–915, 2014.

MULLEN, Anne Maria *et al.* Chapter 2 - Classification and target compounds. In: GALANAKIS, CHARIS M (Org.). . *Food Waste Recovery*. San Diego: Academic Press, 2015. p. 25–57.

MUSHTAQ, M *et al.* *Epoxidation of Fatty Acid Methyl Esters Derived from Jatropha Oil*. (IEEE, Org.) *National Postgraduate Conference*. Kuala Lumpur, Malaysia. 2011

MUSIK, Marlena; MILCHERT, Eugeniusz; MALARCZYK-MATUSIAK, Kornelia. Technological parameters of epoxidation of sesame oil with performic acid. *Polish Journal of Chemical Technology*, v. 20, n. 3, p. 53–59, 2018.

NANG AN, Vu *et al.* Extraction of High Crystalline Nanocellulose from Biorenewable Sources of Vietnamese Agricultural Wastes. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 28, n. 5, p. 1465–1474, 2020.

NEELAMANA, Indira Kizhakke; THOMAS, Sabu; PARAMESWARANPILLAI, Jyotishkumar. Characteristics of banana fibers and banana fiber reinforced phenol formaldehyde composites-macro scale to nanoscale. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 130, n. 2, p. 1239–1246, out. 2013.

NEVES, Roberta Motta *et al.* Recent studies on modified cellulose/nanocellulose epoxy composites: A systematic review. *Carbohydrate Polymers*, v. 255, p. 117366, 2021.

NG, Hon-Meng *et al.* Review of Nanocellulose Polymer Composite Characteristics and Challenges. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 56, n. 7, p. 687–731, maio 2017.

NIKJE, M A *et al.* Epoxidized Soybean Oil Ring Opening Reaction under MW Irradiation. *Archives of Applied Science Research*, v. 3, n. 3, p. 383–388, 2011.

NORTHEY, Stephen A; MUDD, Gavin M; WERNER, T T. Unresolved complexity in assessments of mineral resource depletion and availability. *Natural Resources Research*, v. 27, n. 2, p. 241–255, 2018.

NURUDDIN, Md. *et al.* A novel approach for extracting cellulose nanofibers from lignocellulosic biomass by ball milling combined with chemical treatment. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 133, n. 9, 2016.

OBI REDDY, K *et al.* Preparation, Chemical Composition, Characterization, and Properties of Napier Grass Paper Sheets. *Separation Science and Technology*, v. 49, n. 10, p. 1527–1534, 2014.

OLIVEIRA, Leandro S; FRANCA, Adriana S. From solid biowastes to liquid biofuels. *Agricultural wastes. New York: Nova Publishers*, p. 265–289, 2009.

OMRAN, Abdoulhdi A Borhana *et al.* Micro- and Nanocellulose in Polymer Composite Materials: A Review. *Polymers*, v. 13, n. 2, 2021.

PALUVAI, Nagarjuna Reddy; MOHANTY, Smita; NAYAK, Sanjay K. Epoxidized castor oil toughened Diglycidyl Ether of Bisphenol A epoxy nanocomposites: structure and property relationships. *Polymers for Advanced Technologies*, v. 26, n. 12, p. 1575–1586, 2015.

PANDEY, K K. A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 71, n. 12, p. 1969–1975, 21 mar. 1999.

PANDURANGAN, Mohan Turup; KANNY, Krishnan. Study of Curing Characteristics of Cellulose Nanofiber-Filled Epoxy Nanocomposites. *Catalysts*, v. 10, n. 8, 2020.

PANTHAPULAKKAL, Suhara; SAIN, Mohini. Agro-residue reinforced high-density polyethylene composites: Fiber characterization and analysis of composite properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 38, n. 6, p. 1445–1454, 2007.

PANTHAPULAKKAL, S; SAIN, M. Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibril Films from Wood Fibre and Their Thermoplastic Polycarbonate Composites. *International Journal of Polymer Science*, v. 2012, p. 381342, 2012.

PAPAGEORGIU, Dimitrios G; KINLOCH, Ian A; YOUNG, Robert J. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Progress in Materials Science*, v. 90, p. 75–127, 2017a.

PEI, Aihua; ZHOU, Qi; BERGLUND, Lars A. Functionalized cellulose nanocrystals as biobased nucleation agents in poly(L-lactide) (PLLA) – Crystallization and mechanical property effects. *Composites Science and Technology*, v. 70, n. 5, p. 815–821, 2010.

PEREIRA, André Luís S *et al.* Improvement of polyvinyl alcohol properties by adding nanocrystalline cellulose isolated from banana pseudostems. *Carbohydrate Polymers*, v. 112, n. Supplement C, p. 165–172, 2014.

PEREZ, J D Espinoza *et al.* PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF EPOXIDIZED CANOLA OIL. *Transactions of the Asabe*, pryor, scott/A-9751-2013 4, v. 52, n. 4, p. 1289–1297, 2009.

PÉREZ-SENA, Wander Y *et al.* Aminolysis of cyclic-carbonate vegetable oils as a non-isocyanate route for the synthesis of polyurethane: a kinetic and thermal study. *Chemical Engineering Journal*, v. 346, p. 271–280, 2018.

PÉREZ-SENA, Wander Y *et al.* Thermal risk assessment for the epoxidation of linseed oil by classical Prileschajew epoxidation and by direct epoxidation by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on alumina. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 140, n. 2, p. 673–684, 2020.

PEREZ-SENA, Wander Y *et al.* Use of semibatch reactor technology for the investigation of reaction mechanism and kinetics: Heterogeneously catalyzed epoxidation of fatty acid esters. *Chemical Engineering Science*, v. 230, p. 116206, 2021.

PERRONE, Olavo Micali. Avaliação térmica e estrutural do bagaço de cana de açúcar pré-tratado com ozônio, ultrassom e micro-ondas para produção de etanol celulósico por hidrólise enzimática. 2015.

PETROVIC, Z S *et al.* Epoxidation of soybean oil in toluene with peroxyacetic and peroxyformic acids - kinetics and side reactions. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 99, v. 104, n. 5, p. 293–299, 2002.

PICCOLO, Damiano *et al.* Epoxidation of soybean oil enhanced by microwave radiation. *Chemical Engineering Journal*, 2018.

PURKAIT, Bindu Sekhar *et al.* Isolation of Cellulose Nanoparticles from Sesame Husk. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, n. 2, p. 871–876, jan. 2011.

QING, Yan *et al.* HIGH-PERFORMANCE CELLULOSE NANOFIBRIL COMPOSITE FILMS. *Bioresources*, v. 7, p. 3064–3075, 2012.

RABELO, Sabrina N. *et al.* FTIR Analysis for Quantification of Fatty Acid Methyl Esters in Biodiesel Produced by Microwave-Assisted Transesterification. *International Journal of Environmental Science and Development*, v. 6, n. 12, p. 964–969, 2015.

RAJINIPRIYA, Malladi *et al.* Importance of Agricultural and Industrial Waste in the Field of Nanocellulose and Recent Industrial Developments of Wood Based Nanocellulose: A Review. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 6, n. 3, p. 2807–2828, 2018.

RAMALINGAM, Ajoy Kumar *et al.* Understanding the Oxidation Behavior of Automotive Liquefied Petroleum Gas Fuels: Experimental and Kinetic Analyses. *Energy & Fuels*, v. 34, n. 2, p. 2323–2333, 2020.

RAMBABU, N *et al.* Production of nanocellulose fibers from pinecone biomass: Evaluation and optimization of chemical and mechanical treatment conditions on mechanical properties of nanocellulose films. *Industrial Crops and Products*, v. 83, p. 746–754, 2016.

RAO, K Murali Mohan *et al.* Tensile properties of elephant grass fiber reinforced polyester composites. *Journal of Materials Science*, v. 42, n. 9, p. 3266–3272, 2007.

RETEGI, A *et al.* Sustainable optically transparent composites based on epoxidized soy-bean oil (ESO) matrix and high contents of bacterial cellulose (BC). *Cellulose*, v. 19, n. 1, p. 103–109, 2012.

ROCHA, João Romero do Amaral Santos de Carvalho *et al.* Elephant grass ecotypes for bioenergy production via direct combustion of biomass. *Industrial Crops and Products*, v. 95, n. Supplement C, p. 27–32, 2017.

RODRIGUES, Plínio R *et al.* Evaluation of buriti endocarp as lignocellulosic substrate for second generation ethanol production. *PeerJ*, v. 6, p. e5275, 2018.

RUSMIROVIĆ, Jelena D *et al.* Cross-Linkable Modified Nanocellulose/Polyester Resin-Based Composites: Effect of Unsaturated Fatty Acid Nanocellulose Modification on Material Performances. *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 303, n. 8, p. 1700648, 2018.

SABARUDDIN, Fatimah Athiyah *et al.* The Effects of Unbleached and Bleached Nanocellulose on the Thermal and Flammability of Polypropylene-Reinforced Kenaf Core Hybrid Polymer Bionanocomposites. *Polymers*, v. 13, n. 1, 2021.

SADEGHIFAR, Hasan *et al.* Production of cellulose nanocrystals using hydrobromic acid and click reactions on their surface. *Journal of Materials Science*, v. 46, n. 22, p. 7344–7355, 2011.

SAHOO, Sushanta K; MOHANTY, Smita; NAYAK, Sanjay K. Mechanical, dynamic mechanical, and interfacial properties of sisal fiber-reinforced composite with epoxidized soybean oil-based epoxy matrix. *Polymer Composites*, v. 39, n. 6, p. 2065–2072, 2018.

SAHOO, Sushanta K; MOHANTY, Smita; NAYAK, Sanjay K. Synthesis and characterization of bio-based epoxy blends from renewable resource based epoxidized soybean oil as reactive diluent. *Chinese Journal of Polymer Science*, v. 33, n. 1, p. 137–152, 2015.

SAIFUDDIN, N *et al.* *Palm Oil Based Polyols for Polyurethane Foams Application. Proceedings of International Conference on Advances in Energy Technologies.* Putrajaya, Malaysia. 2010

SAIFUDDIN, N; ZHAN, L Wei; NING, K Xin. Heat-Modeling of Microwave Assisted Epoxidation of Palm Acid Oil. *American Journal of Applied Sciences*, v. 8, n. 3, p. 217–229, 2011.

SANTACESARIA, E *et al.* A biphasic model describing soybean oil epoxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in a fed-batch reactor. *Chemical Engineering Journal*, v. 173, n. 1, p. 198–209, 2011.

SAPKOTA, Janak *et al.* Fabrication and Properties of Polyethylene/Cellulose Nanocrystal Composites. *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 302, n. 1, p. 1600300, jan. 2017.

SAREMI, Kouroosh *et al.* Epoxidation of soybean oil. *Annals of biological research*, v. 3, n. 9, p. 4254–4258, 2012.

SARKAR, Nibedita *et al.* Bioethanol production from agricultural wastes: An overview. *Renewable Energy*, v. 37, n. 1, p. 19–27, 2012.

SAWPAN, Moyeenuddin Ahmad. Polyurethanes from vegetable oils and applications: a review. *Journal of Polymer Research*, v. 25, n. 8, p. 1–15, 2018.

SHRIVASTAVA, Anshuman. *Introduction to plastics engineering: William Andrew, 2018.*

SHROTRI, Abhijit; KOBAYASHI, Hirokazu; FUKUOKA, Atsushi. Chapter Two - Catalytic Conversion of Structural Carbohydrates and Lignin to Chemicals. In: SONG, CHUNSHAN B T - ADVANCES IN CATALYSIS (Org.): Academic Press, 2017. v. 60. p. 59–123.

SILVA, Viviane F *et al.* Production of Catalyst to Vegetable Oil Epoxidation from Toxic Biomass Residue. *Waste and Biomass Valorization*, v. 8, n. 4, p. 1265–1271, 2017.

SILVA, JULIANA V. *Extração e caracterização de nanocelulose a partir do pseudocaule de bananeira*. 2018. 63 f. Universidade de São Paulo, 2018.

SILVA, CLEONICE G. ESTUDO DE PRÉ-TRATAMENTO E HIDRÓLISE COM ÁCIDOS ORGÂNICOS NO ISOLAMENTO DE FIBRAS DE CELULOSE. *Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Uberlândia. Patos de Minas.*, p. 61, 2019a.

SILVA, Francisco Wenner de Sousa. Obtenção e caracterização de compósitos de polihidróxibutirato (phb), reforçados com whiskers de celulose extraídos da folha do buriti (*mauritia flexuosa* L.). 2019b.

SILVERSTEIN, Robert M; WEBSTER, Francis M; KIEMLE, D. *Spectrometric identification of organic compounds*. 7<sup>a</sup> ed]: John Wiley & Sons, 2005.

SINADINOVIC-FISER, S *et al.* Kinetics of in situ epoxidation of soybean oil in bulk catalyzed by ion exchange resin. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 57, v. 78, n. 7, p. 725–731, 2001.

SIXTA, H *et al.* Evaluation of new organosolv dissolving pulps. Part I: Preparation, analytical characterization and viscose processability. *Cellulose*, v. 11, n. 1, p. 73–83, 2004.

SLAVUTSKY, Aníbal; BERTUZZI, Maria. Water barrier properties of starch films reinforced with cellulose nanocrystals obtained from sugarcane bagasse. *Carbohydrate polymers*, v. 110C, p. 53–61, jan. 2014.

SOMIDI, Asish K R; SHARMA, Rajesh V; DALAI, Ajay K. Synthesis of Epoxidized Canola Oil Using a Sulfated-SnO<sub>2</sub> Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 53, n. 49, p. 18668–18677, 10 dez. 2014.

SOUZA DA ROSA, Thiago *et al.* Efficiency of Different Acetylation Methods Applied to Cellulose Fibers Waste from Pulp and Paper Mill Sludge. *Journal of Natural Fibers*, p. 1–14, 2020.

SUE, H-J *et al.* The network structure of epoxy systems and its relationship to toughness and toughenability. ACS Publications, 2000.

SUROV, Oleg V *et al.* Polyethylene oxide films reinforced by cellulose nanocrystals: Microstructure-properties relationship. *Carbohydrate Polymers*, v. 181, p. 489–498, 2018.

SUZUKI, A *et al.* Biological Materials as Precursors for the Production of Resins. *Advances in Environmental Research*. New York: Nova Publishers, 2016. p. 1–38.

SUZUKI, Andreia H. *et al.* Sustainable synthesis of epoxidized waste cooking oil and its application as a plasticizer for polyvinyl chloride films. *European Polymer Journal*, v. 99, p. 142–149, 2018.

SWERN, Daniel. Organic peroxy acids-preparation, properties, and structure. *Organic peroxides*, v. 1, p. 313–474, 1970.

T AFLICK, Ticiane. *Obtenção e caracterização de nanocompósitos de poli (ácido láctico) com nanocristais de celulose obtidos da casca de acácia*. 2017. 95 f. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2017.

TAKAHASHI, Tsutomu *et al.* Biocomposites composed of epoxidized soybean oil cured with terpene-based acid anhydride and cellulose fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 108, n. 3, p. 1596–1602, 2008.

TAKKALKAR, Pooja; GRIFFIN, Gregory; KAO, Nhol. Enhanced Mechanical and Barrier Performance of Poly (Lactic Acid) Based Nanocomposites Using Surface Acetylated Starch Nanocrystals. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 27, n. 9, p. 2078–2088, 2019.

TAN, Jianquan; LIU, Weiqu; WANG, Zhengfang. Hydrophobic epoxy resins modified by low concentrations of comb-shaped fluorinated reactive modifier. *Progress in Organic Coatings*, v. 105, p. 353–361, 2017.

TANG, Linya *et al.* Ca<sup>2+</sup>, redox, and thermoresponsive supramolecular hydrogel with programmed quadruple shape memory effect. *Chem. Commun.*, v. 54, n. 58, p. 8084–8087, 2018.

TANRATTANAKUL, Varaporn; SAETIAW, Kaew. Comparison of microwave and thermal cure of epoxy–anhydride resins: Mechanical properties and dynamic characteristics. *Journal of applied polymer science*, v. 97, n. 4, p. 1442–1461, 2005.

TAPPI T236 OM-99; TAPPI. Kappa Number of Pulp. Peachtree Corners, GA: Technical Association of Pulp and Paper Industry. 2006, p. 7–11.

TAPPI UM-250. Acid Soluble Lignin in Wood and Pulp. *TAPPI Useful Methods*. Peachtree Corners, GA: Technical Association of Pulp and Paper Industry. 1991.

TAPPI T 203 CM-99. *Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp*. Peachtree Corners, GA: Technical Association of Pulp and Paper Industry. 1999

TAPPI T222 OM-02. : *Lignin in Wood and Pulp*. . Peachtree Corners, GA: Technical Association of Pulp and Paper Industry. 2006

TARAZONA, Edna Rocio Triana. *Aproveitamento Da Fibra De Borra De Café Como Material De Reforço Em Compósitos Com Matriz De Resina Epóxi Preparada a Partir De Óleo De Cozinha Usado*. 2017. 121 f. Universidade Federal de Minas Gerais, 2017.

THOMAS, Bejoy *et al.* Nanocellulose, a Versatile Green Platform: From Biosources to Materials and Their Applications. *Chemical Reviews*, v. 118, n. 24, p. 11575–11625, 2018.

TRACHE, Djalal. Microcrystalline Cellulose and Related Polymer Composites: Synthesis, Characterization and Properties. *Handbook of Composites from Renewable Materials*, 2017. p. 61–91.

TRACHE, Djalal *et al.* Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Applications. *Frontiers in chemistry*, v. 8, p. 392, 2020.

TRIPATHI, Devesh. *Practical guide to polypropylene*: iSmithers Rapra Publishing, 2002.

UETANI, Kojiro; YANO, Hiroyuki. Nanofibrillation of Wood Pulp Using a High-Speed Blender. *Biomacromolecules*, v. 12, n. 2, p. 348–353, 2011.

USMAN, M; MOMOHJIMOH, I; GIMBA, A B. Effect of Groundnut Shell Powder on the Mechanical Properties of Recycled Polyethylene and Its Biodegradability. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, v. 04, p. 228–240, 2016.

VAN DER POL, Edwin *et al.* Analysis of by-product formation and sugar monomerization in sugarcane bagasse pretreated at pilot plant scale: Differences between autohydrolysis, alkaline and acid pretreatment. *Bioresource Technology*, v. 181, p. 114–123, 2015.

VATANSEVER, Emre; ARSLAN, Dogan; NOFAR, Mohammadreza. Polylactide cellulose-based nanocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 137, p. 912–938, 2019.

VIANELLO, Chiara *et al.* Study of Soybean Oil Epoxidation: Effects of Sulfuric Acid and the Mixing Program. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 57, n. 34, p. 11517–11525, 2018.

VIEIRA, Júlia Graciele. Produção da metilcelulose a partir da celulose do bagaço de cana-de-açúcar usando dois agentes metilantes: sulfato de dimetila e iodometano, para aplicação como aditivo na formulação de argamassas. 2012.

VORONOVA, Marina I *et al.* Thermal stability of polyvinyl alcohol/nanocrystalline cellulose composites. *Carbohydrate Polymers*, v. 130, n. Supplement C, p. 440–447, 2015.

VU, Cuong Manh *et al.* Effect of micro/nano white bamboo fibrils on physical characteristics of epoxy resin reinforced composites. *Cellulose*, v. 24, n. 12, p. 5475–5486, 2017.

VU, Cuong Manh *et al.* Improvement the mode I interlaminar fracture toughness of glass fiber reinforced phenolic resin by using epoxidized soybean oil. *Polymer Bulletin*, v. 75, n. 10, p. 4769–4782, 2018.

WANG, Fu-Ling *et al.* Ionic liquids as efficient pretreatment solvents for lignocellulosic biomass. *RSC Adv.*, v. 7, n. 76, p. 47990–47998, 2017.

WANG, Rongpeng *et al.* Fabrication of bio-based epoxy–clay nanocomposites. *Green Chemistry*, v. 16, n. 4, p. 1871–1882, 2014.

WANG, Wen-Jun; WANG, Wei-Wei; SHAO, Zi-Qiang. Surface modification of cellulose nanowhiskers for application in thermosetting epoxy polymers. *Cellulose*, v. 21, n. 4, p. 2529–2538, 2014.

WEI, Ligang *et al.* Dissolving lignocellulosic biomass in a 1-butyl-3-methylimidazolium chloride–water mixture. *Industrial Crops and Products*, v. 37, n. 1, p. 227–234, 2012.

WIDSTEN, Petri *et al.* Citric acid crosslinking of paper products for improved high-humidity performance. *Carbohydrate Polymers*, 1, v. 101, p. 998–1004, 2014.

WÓJCICKI, Krzysztof *et al.* Near and mid infrared spectroscopy and multivariate data analysis in studies of oxidation of edible oils. *Food chemistry*, v. 187, p. 416–423, 2015.

WU, Jun *et al.* Preparation and characterization of cellulose nanofibrils from coconut coir fibers and their reinforcements in biodegradable composite films. *Carbohydrate Polymers*, v. 211, p. 49–56, 2019.

WU, Zhenyu *et al.* Mass transfer and reaction kinetics of soybean oil epoxidation in a formic acid-autocatalyzed reaction system. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 94, n. 8, p. 1576–1582, 2016.

XIE, Hongxiang *et al.* Recent Strategies in Preparation of Cellulose Nanocrystals and Cellulose Nanofibrils Derived from Raw Cellulose Materials. *International Journal of Polymer Science*, v. 2018, p. 7923068, 2018.

XIONG, Zhu *et al.* Preparation and characterization of poly(lactic acid)/starch composites toughened with epoxidized soybean oil. *Carbohydrate Polymers*, v. 92, n. 1, p. 810–816, 2013.

XU, Shanhong *et al.* Mechanical and thermal properties of waterborne epoxy composites containing cellulose nanocrystals. *Polymer*, v. 54, n. 24, p. 6589–6598, 2013a.

XU, Xu *et al.* Properties of novel polyvinyl alcohol/cellulose nanocrystals/silver nanoparticles blend membranes. *Carbohydrate Polymers*, v. 98, n. 2, p. 1573–1577, 2013b.

XU, Xuehong *et al.* Improvement of the Compressive Strength of Carbon Fiber/Epoxy Composites via Microwave Curing. *Journal of Materials Science & Technology*, v. 32, n. 3, p. 226–232, 2016.

YANG, Dong *et al.* “Green” films from renewable resources: Properties of epoxidized soybean oil plasticized ethyl cellulose films. *Carbohydrate Polymers*, 4, v. 103, p. 198–206, 2014.

YAŞAR, Fevzi. Comparison of fuel properties of biodiesel fuels produced from different oils to determine the most suitable feedstock type. *Fuel*, v. 264, p. 116817, 2020.

YOSHIDA, Makoto *et al.* Effects of cellulose crystallinity, hemicellulose, and lignin on the enzymatic hydrolysis of *Miscanthus sinensis* to monosaccharides. *Bioscience Biotechnology and Biochemistry*, Yoshida, Makoto/E-8017-2013 145, v. 72, n. 3, p. 805–810, 2008.

YU, Sujie *et al.* Nanocellulose from various biomass wastes: Its preparation and potential usages towards the high value-added products. *Environmental Science and Ecotechnology*, v. 5, p. 100077, 2021.

YUE, Yiyi *et al.* Cellulose fibers isolated from energycane bagasse using alkaline and sodium chlorite treatments: Structural, chemical and thermal properties. *Industrial Crops and Products*, 1, v. 76, p. 355–363, 2015.

ZARE, Yasser. Study of nanoparticles aggregation/agglomeration in polymer particulate nanocomposites by mechanical properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 84, p. 158–164, 2016.

ZHANG, Wei *et al.* Mechanochemical preparation of surface-acetylated cellulose powder to enhance mechanical properties of cellulose-filler-reinforced NR

vulcanizates. *Composites Science and Technology*, v. 68, n. 12, p. 2479–2484, 2008.

ZHANG, Bo-xing; AZUMA, Jun-ichi; UYAMA, Hiroshi. Preparation and characterization of a transparent amorphous cellulose film. *Rsc Advances*, v. 5, n. 4, p. 2900–2907, 2015a.

ZHANG, Hongfeng; WANG, Xiwen; LIANG, Yun. Preparation and characterization of a Lithium-ion battery separator from cellulose nanofibers. *Heliyon*, v. 1, n. 2, p. e00032, 2015b.

ZHANG, Chaoqun *et al.* Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites. *Progress in Polymer Science*, v. 71, p. 91–143, 2017.

ZHANG, Yajuan *et al.* Re-treated nanocellulose whiskers alongside a polyolefin elastomer to toughen and improve polypropylene composites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 135, n. 15, p. 46066, 2018.

ZHANG, Junmei *et al.* Facile fabrication of tough photocrosslinked polyvinyl alcohol hydrogels with cellulose nanofibrils reinforcement. *Polymer*, v. 173, p. 103–109, 2019.

ZHANG, Yongchao. *Formic acid fractionation of bamboo and valorization of isolated lignin*. Abo, Finland: Abo Akademi University, 2020.

ZHAO, Chenxi; JIANG, Enchen; CHEN, Aihui. Volatile production from pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin. *Journal of the Energy Institute*, v. 90, n. 6, p. 902–913, 2017.

ZHENG, Jun L *et al.* Kinetic modeling strategy for an exothermic multiphase reactor system: Application to vegetable oils epoxidation using P rileschajew method. *AIChE Journal*, v. 62, n. 3, p. 726–741, 2016.

ZHENG, Qi *et al.* Pretreatment of wheat straw leads to structural changes and improved enzymatic hydrolysis. *Scientific Reports*, v. 8, n. 1, p. 1321, 2018.

ZHENG, Dingyuan *et al.* Isolation and Characterization of Nanocellulose with a Novel Shape from Walnut (*Juglans Regia* L.) Shell Agricultural Waste. *Polymers*, v. 11, n. 7, 2019a.

ZHENG, Shunli *et al.* Mechanically robust hydrophobic bio-based epoxy coatings for anti-corrosion application. *Surface and Coatings Technology*, v. 363, p. 43–50, 2019b.

ZIELIŃSKA, Daria *et al.* Enzymatic engineering of nanometric cellulose for sustainable polypropylene nanocomposites. *Industrial Crops and Products*, v. 161, p. 113188, 2021.

