



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**INFLUÊNCIA DO TEOR DE ARGILA NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS, MECÂNICAS E
MORFOLÓGICAS DE FILMES DE POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) (PVOH) COM NANOCRISTAIS DE
CELULOSE (CNC)**

TAMÍRIS RODRIGUES DA SILVA ARAÚJO

Orientadora: Profa. Dra. Amélia Severino Ferreira e Santos

Co-orientador: Prof. Dr. Eliton Souto de Medeiros

João Pessoa

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

INFLUÊNCIA DO TEOR DE ARGILA NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS, MECÂNICAS E MORFOLÓGICAS DE FILMES DE POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) (PVOH) COM NANOCRISTAIS DE CELULOSE (CNC)

TAMÍRIS RODRIGUES DA SILVA ARAÚJO

Dissertação apresentada ao PPCEM
como requisitos para obtenção do
título de Mestre em Ciência e
Engenharia de Materiais

Orientadora: Profa. Dra. Amélia Severino Ferreira e Santos
Co-orientador: Prof. Dr. Eliton Souto de Medeiros

João Pessoa
2019

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

A663i Araújo, Tamiris Rodrigues da Silva.
INFLUÊNCIA DO TEOR DE ARGILA NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS,
MECÂNICAS E MORFOLÓGICAS DE FILMES DE POLI(ÁLCOOL
VINÍLICO) (PVOH) COM NANOCRISTAIS DE CELULOSE (CNC) /
Tamiris Rodrigues da Silva Araújo. - João Pessoa, 2020.
70 f. : il.

Orientação: Amélia Santos.
Coorientação: Eliton Medeiros.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCT.

1. poli(álcool vinílico). 2. nanocristais de celulose.
3. argila montmorilonita. 4. nanocompósitos. I. Santos,
Amélia. II. Medeiros, Eliton. III. Título.

UFPB/BC

Dedico a você Lívia Maria, que é meu coração batendo fora do peito, que é a principal fonte de alegria e motivação para eu continuar na busca de meus sonhos.

VITAE DO CANDIDATO

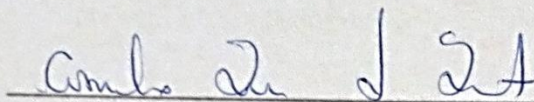
Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande - UFCG (2016)

INFLUÊNCIA DO TEOR DE ARGILA NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS, MECÂNICAS E
MORFOLÓGICAS DE FILMES DE POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) (PVOH) COM NANOCRISTAIS
DE CELULOSE (CNC)

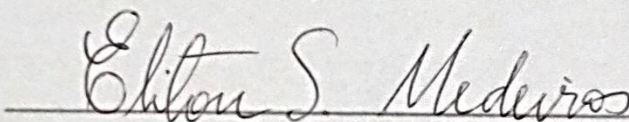
Por

Tamiris Rodrigues da Silva Araújo

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de
Materiais** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós Graduação em Ciência
e Engenharia de Materiais na Universidade Federal da Paraíba.




Prof.ª. Dr.ª. Amélia Severino Ferreira e Santos
Orientadora

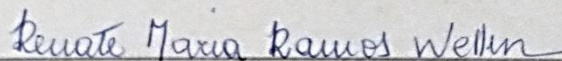


Prof. Dr. Eliton Souto de Medeiros
Co-orientador

Banca examinadora:



Prof.ª. Dr.ª. Maria Carolina Burgos Costa do Nascimento
DEMAT-CT-UFRN



Profa. Dra. Renate Maria Ramos Wellen
DEMAT-CT-UFPB

João Pessoa, 12 de dezembro de 2019.

Agradecimentos

À Deus por me conceder o dom da vida e olhar sempre por mim, iluminando meus caminhos e guiando meus passos. Ele é a razão de tudo que é alcançado em minha vida.

À minha filha Lívia Maria, que chegou de mansinho durante o decorrer dessa pesquisa, por ser essa pureza, a forma mais linda do amor de Deus em minha vida, pelos olhares, beijos e abraços apertados, mesmo sem nada entender, que tantas vezes me acalentaram nas noites em claro de tentativa de estudo.

À Ytalo Araújo, meu esposo e companheiro de profissão, por estar do meu lado desde o início dessa jornada acadêmica, me acompanhando, ajudando, incentivando nos meus objetivos, acreditando no meu potencial, por me fazer sempre sorrir e viver intensamente comigo as maravilhas da vida e principalmente por todo amor.

À minha mãe, Maria Rodrigues, pelo simples fato de existir e ser minha mãe, por nunca me deixar só, por ser essa guerreira que sempre buscou o melhor para os filhos, por ter me ensinado a viver e por sempre acreditar em mim e me incentivar a ir além, por toda ajuda com Lívia Maria para a elaboração desse trabalho.

À meu pai, José Rodrigues, por ser esse exemplo de homem que do seu jeito me educou e me ensinou a viver e ser a mulher que sou hoje.

Ao meus irmãos, Micarla e Leonardo, por todo apoio, amizade, orações e por acreditarem sempre que sou capaz e me incentivarem a ir além.

Aos colegas do LAMAB que muitas vezes alegraram minhas manhãs com momentos de descontração por meio de partilha de conversas e muitas risadas.

Aos professores Romualdo e André pela ajuda na execução de ensaios para elaboração de resultados desse trabalho.

Ao professor Eliton Medeiros, pela acolhida no LAMAB pela orientação e por deixar sempre transparecer sua paixão pelo conhecimento e pela Engenharia de Materiais.

À professora Amélia Santos, por me acolher em seu grupo de pesquisa, por partilhar seu conhecimento que foi de grande importância para elaboração desse trabalho, por toda

compreensão dos contratempos na conciliação da vida acadêmica e de mãe, por me ajudar a enxergar que ser um professor bom é disseminar conhecimento teórico e, além disso, humanidade em pequenos gestos.

Ao CNPq e a CAPES pelo financiamento da pesquisa e pela bolsa de estudos a mim concedida.

A todos que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização dessa pesquisa e conclusão de mais uma etapa em minha vida.

“Ter fé é assinar uma folha em branco e deixar que Deus nela escreva o que quiser”

(Santo Agostinho)

Lista de Abreviaturas

AFM - Microscopia de força atômica

ASTM - American Society for Testing and Materials

CNC - Nanocristais de celulose

DRX - Difratoograma de raios-X

DSC - Calorimetria exploratória diferencial

DTG - Derivada da TG

EDS – Sistema de energia dispersiva

FTIR - Espectrometria na região do infravermelho por transformada de Fourier

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

MMT- Montmorilonita

PVOH - Poli(álcool vinílico)

Tc - Temperatura de cristalização

Tg - Temperatura de transição vítrea

TG - Termogravimetria

Tm - Temperatura de fusão

Lista de Figuras

Figura 1 - Estrutura química da celulose	5
Figura 2 - Estrutura química do PVOH	7
Figura 3 - Nanocristais de celulose unidos, compondo as microfibrilas.....	8
Figura 4 - Formula química (a) e estrutura (b) da montmorilonita	11
Figura 5 - Ilustração de tipos de nanocompósitos poliméricos com argila como fase dispersa.....	13
Figura 6 - Fórmula estrutural do glicerol.....	15
Figura 7 - Imagem do CNC após hidrólise ácida e após diluição para análise de AFM.....	22
Figura 8 - Solução do nanocompósito na forma de teflon para obtenção por evaporação do solvente antes da secagem na estufa.....	23
Figura 9 - Filmes obtidos após a evaporação do solvente, (a) PVOH/CNC/MMT1, (b) PVOH/CNC/MMT2, (c) PVOH/MMT4 e (d) PVOH/CNC/MMT6.....	24
Figura 10 - Espectro de DRX da argila montmorilonita.....	28
Figura 11 - Espectro de FTIR dos nanocristais da argila montmorilonita.....	29
Figura 12 - Curvas da análise termogravimétrica (Tg e DTg) da argila montmorilonita.....	30
Figura 13 - Difratoograma de raios-X dos nanocristais de celulose.....	30
Figura 14 - Imagem dos CNC por Microscopia de força atômica (AFM).....	31
Figura 15 - Espectro de FTIR dos nanocristais de celulose.....	32
Figura 16 - Curvas da análise termogravimétrica (Tg e DTg) da argila montmorilonita.....	32
Figura 17 - Difratoograma de raios-X dos nanocompósitos obtidos.....	33
Figura 18 - Espectros de FTIR do PVOH utilizado.....	34
Figura 19 - Espectros de FTIR dos nanocompósitos (a) PVOH/CNC/MMT0, (b) PVOH/CNC/MMT10, (c) PVOH/CNC/MMT20, (d) PVOH/CNC/MMT30 e (e) PVOH/CNC/MMT40.....	35
Figura 20 - Curvas de DSC dos nanocompósitos obtidos (segundo aquecimento).....	36
Figura 21 - Curvas de DSC dos nanocompósitos obtidos (primeiro resfriamento).....	36
Figura 22 - Curvas da análise termogravimétrica (Tg) de cada nanocompósito obtido e suas respectivas derivadas.....	39

Figura 23 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos nanocompósito, (a) PVOH/CNC/MMT0, (b) PVOH/CNC/MMT10, (c) PVOH/CNC/MMT20, (d) PVOH/CNC/MMT30 e (e) PVOH/CNC/MMT40.....41

Figura 24 - Gráficos dos resultados do ensaio de tração para os nanocompósitos PVOH/CNC/MMT0, PVOH/CNC/MMT10, PVOH/CNC/MMT20, PVOH/CNC/MMT30 e PVOH/CNC/MMT40.....44

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Materiais lignocelulósicos e sua composição química	5
Tabela 2 - Nomeclatura padronizada de materiais celulósicos.....	6
Tabela 3 - Composição dos nanocompósitos obtidos	24
Tabela 4 - Composição química da argila em % de óxidos.....	28
Tabela 5 - Valores de temperatura dos picos e T_{onset} de fusão para os nanocompósitos de PVOH/CNC/MMT.....	37
Tabela 6 - Dados dos picos de DTG da degradação térmica dos nanocompósitos obtidos.....	39

RESUMO

Neste trabalho foram obtidos filmes nanocompósitos de poli(álcool vinílico) (PVOH), glicerol, nanocristais de celulose (CNC) e argila montmorilonita (MMT). O objetivo foi estudar o efeito da adição conjunta de argila MMT e CNC nas propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas da matriz polimérica de PVOH, variando o teor de MMT em 0, 10, 20, 30 e 40% m/m e mantendo a concentração de CNC fixa em 3% m/m. Os filmes foram preparados por evaporação do solvente e posteriormente caracterizados por difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TG), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e resistência à tração. Os resultados do FTIR evidenciaram interação entre os grupos funcionais do PVOH, CNC e MMT. Já os resultados de DSC mostraram que a adição de argila inibiu a cristalização do PVOH, tornando-o completamente amorfo com a incorporação de argila em teores acima de 30% m/m. A estabilidade térmica do nanocompósito PVOH/NCC foi aumentada em 2 diferentes estágios da degradação com a incorporação de MMT. Por outro lado, o aumento do teor de MMT acima de 20% m/m nos nanocompósitos resultou em aumento na resistência à tração e no módulo de elasticidade da matriz polimérica, corroborando com a ausência de aglomerados e de vazios na interface reforço/matriz polimérica, observados nas imagens de MEV. Além disso, os filmes apresentaram flexibilidade mesmo com a presença de teores elevados de argila, devido o uso do glicerol como plastificante. Em última análise os resultados apresentados nesse trabalho sugerem que filmes produzidos com a combinação de PVOH, glicerol, CNC e argila MMT podem ser uma alternativa para a produção de filmes biodegradáveis com elevadas propriedades mecânicas.

Palavras-chave: poli(álcool vinílico); nanocristais de celulose; argila montmorilonita; nanocompósito.

ABSTRACT

In this work were obtained nanocomposites films of polyvinyl alcohol (PVOH), glycerol, cellulose nanocrystals (CNC) and montmorillonite clay (MMT). The aim was to study the effect of the addition of both MMT and CNC clay on the morphological, thermal and mechanical properties of the PVOH polymer matrix, varying the MMT content at 0, 10, 20, 30 and 40% w/w setting the concentration of CNC at 3% w/w. The films were prepared by solvent evaporation and further characterized by X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM) and tensile strength. FTIR results showed interaction between PVOH, CNC and MMT functional groups. DSC results showed that the addition of clay inhibited the crystallization of PVOH, making it completely amorphous with the incorporation of clay in contents above 30% w/w. The thermal stability of PVOH / NCC nanocomposite was elevated with MMT incorporation at two different steps of degradation. Moreover, the increase of MMT content above 20% w/w in the nanocomposites resulted in increased tensile strength and elastic modulus of the polymer matrix, which was consolidating with the absence of agglomerates and voids in the reinforcement/polymer matrix interface observed in SEM images. In addition, the films showed flexibility even with the presence of high clay contents due to the use of glycerol as plasticizer. Finally, the results presented in this paper suggest that films made with the combination of PVOH, glycerol, CNC and MMT clay may be an alternative for the production of biodegradable films with high mechanical properties.

Keywords: poly(vinyl alcohol); cellulose nanocrystals; montmorillonite clay; nanocomposite.

SUMÁRIO

Agradecimentos	iv
Lista de Abreviaturas.....	vii
Lista de Figuras.....	viii
Lista de Tabelas	x
Resumo	xi
Abstract.....	xii
1. INTRODUÇÃO	1
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	3
2.1. Nanotecnologia e nanocompósitos	3
2.2. Biopolímeros e embalagens	3
2.3. Matérias primas à base de celulose.....	4
2.4. Poli(álcool vinílico) PVOH	6
2.5. Nanocristais de celulose (CNC)	8
2.6. Argila	10
2.7. Nanocompósitos poliméricos com argila.....	12
2.8. Nanocompósitos poliméricos com CNC.....	14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
4. OBJETIVOS.....	20
4.1. Objetivo Geral	20
4.2. Objetivos específicos	20
5. MATERIAIS E MÉTODOS	21
5.1. Materiais	21
5.2. Preparação da suspensão coloidal de argila	21
5.3. Extração dos nanocristais de celulose	21
5.4. Preparação da solução de PVOH	22
5.5. Preparação dos nanocompósitos PVOH/CNC/argila.....	22
5.6. Caracterizações	24
5.6.1. Difração de raios-X (DRX).....	24
5.6.2. Fluorescência de raios-X (FRX).....	25
5.6.3. Microscopia de força atômica (AFM)	25
5.6.4. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	25
5.6.5. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	26
5.6.6. Termogravimetria (TG e DTG)	26
5.6.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	26
5.6.8. Resistência à tração	26
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
6.1. Caracterizações	28
6.1.1. Argila.....	28
6.1.1.1. Difração de raios-X (DRX).....	28
6.1.1.2. Fluorescência de raios-X (FRX).....	28
6.1.1.3. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	29
6.1.1.4. Termogravimetria (TG e DTG)	29
6.1.2. Nanocristais de celulose	30
6.1.2.1. Difração de raios-X (DRX).....	30

6.1.2.2. Microscopia de força atômica (AFM)	31
6.1.2.3. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	31
6.1.2.4. Termogravimetria (TG e DTG)	32
6.1.3. Nanocompósitos de PVOH/CNC/MMT	33
6.1.3.1. Difração de raios-X (DRX)	33
6.1.3.2. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	33
6.1.3.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	35
6.1.3.4. Termogravimetria (TG e DTG)	37
6.1.3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	40
6.1.3.6. Ensaio de resistência à tração dos nanocompósitos	42
7. CONCLUSÕES	45
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	46
9. REFERÊNCIAS.....	47

1. INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico vem aumentando cada vez mais os requisitos exigidos aos materiais comuns, conduzindo ao surgimento de materiais compósitos capazes de atender as necessidades das novas tecnologias. Esse avanço levou também ao surgimento da nanotecnologia que torna capaz o desenvolvimento e manipulação de materiais em escala atômica a molecular (Borschiver *et al.*, 2005).

A utilização de nanomateriais tem como grande vantagem, além do tamanho, a potencialização das propriedades físicas e químicas, propiciando uma gama de possibilidades de aplicações (Miao *et al.*, 2013).

Na formação de um nanocompósito com excelentes propriedades é necessário estudar a compatibilidade entre o nanoreforço e a matriz, bem como suas interações que são influenciadas pela estrutura molecular da matriz, o teor de partícula de reforço e o método de preparação (Liu, *et al.*, 2014). A adição de nanopartículas em matrizes poliméricas ocasiona uma modificação nas propriedades do material em sua totalidade, como exemplo, tem-se o melhoramento das propriedades mecânicas, da estabilidade térmica e elétrica, da condutividade, entre outros (Youssef *et al.*, 2018).

Os nanocristais de celulose (CNC) vêm sendo utilizados como reforço para obtenção de nanocompósitos devido as suas peculiares características mecânicas, térmicas e de barreira, somado ao fato de originar-se de fonte biodegradável e renovável, sendo encontrado em abundância na natureza. Eles têm potencial aplicação na indústria de plástico, como fase dispersa em matrizes de polímeros sintéticos ou naturais para ampliar sua utilização em diversas áreas, como biomédica, embalagens de alimentos, entre outras.

Nas últimas décadas vem crescendo o interesse em pesquisas a cerca de nanocompósitos de argila e polímero, um grande atrativo para tais nanocompósitos é o baixo custo do componente argila.

A argila bentonita, também chamada de montmorilonita (MMT), pois é constituída por cerca de 55-70% do argilomineral montmorilonita, apresenta estrutura em camadas, que facilita a esfoliação, originando então lâminas com dimensões nanométricas (Ferreira, 2015). Possuem alto poder de inchamento, atingindo espaços interplanares de até 100Å, alta

capacidade de troca de cátions e elevada área de superfície (Santos, 1992). Suas características fazem dela um material promissor na utilização em nanocompósitos. Os nanocompósitos a base de polímero e argila possuem grande potencial para aumentar as propriedades de barreira a gases da matriz polimérica (Delhom *et al.*, 2010).

Embora haja consideráveis e significantes estudos envolvendo nanocompósitos de PVOH/CNC (Paralikal *et al.*, 2008; Pereira *et al.*, 2014; Popescu, 2017; Liu *et al.*, 2015) e também PVOH/MMT (Liu *et al.*, 2014; Giannakas *et al.*, 2016; Tee *et al.*, 2013), não foi encontrado na literatura um estudo detalhado a respeito das características e propriedades de filmes nanocompósitos de PVOH/CNC/MMT. Diante desse contexto, esse trabalho teve o objetivo de formar nanocompósitos híbridos de poli(álcool vinílico) (PVOH) com nanocristais de celulose (CNC) e argila montmorilonita (MMT), a fim de analisar as propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas do nanocompósito e as interações entre seus constituintes, para posterior e potencial aplicação em embalagens.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Nanotecnologia e nanocompósitos

A nanotecnologia é a ciência que estuda as propriedades de materiais em escala atômica (Callister, 2006). É uma importante ferramenta para a análise e melhoramento de materiais avançados.

Com o advento do microscópio de ponta de prova, para o qual existem diferentes variedades tais como microscópio de força atômica (AFM) e microscópio de tunelamento por varredura (STM) surgiu à possibilidade de manipulação de átomos e moléculas, além da formação de novas estruturas. Com isso, o desenvolvimento de novos materiais fabricados a partir de constituintes simples ao nível atômico tornou-se possível (Callister, 2006).

Nanocompósito é uma forma distinta de material compósito que consiste na incorporação de partícula de tamanho nanométrico em uma matriz. As partículas apresentam uma alta razão de aspecto (100-150) e extremamente elevada área superficial (700-800 m²/g) (Liu, *et al.*, 2014), essas características induzem a um aumento nas atividades superficiais, ocasionando modificações nas propriedades apresentadas pelo material.

Outra grande vantagem da utilização de nanocompósitos em relação aos compósitos convencionais é a baixa concentração de carga, menos que 10%, para obter o mesmo desempenho dos compósitos convencionais. Somado a isso, apresentam também propriedades mais atrativas como: melhores propriedades mecânicas, boa estabilidade térmica, baixa permeabilidade a água e a gases, elevada resistência química, maior condutividade elétrica (Coelho, 2008).

2.2. Biopolímeros e embalagens

O uso de biopolímeros na indústria de embalagens é uma alternativa favorável e que vem sendo amplamente estudada e aplicada no desenvolvimento de embalagens de alimentos comprometidas com o meio ambiente. A biodegradabilidade dessas embalagens somada ao curto ciclo de vida útil das mesmas minimiza os problemas advindos da disposição irregular dessas embalagens no meio ambiente (Othman, 2014).

Para utilização em embalagens de alimentos os biopolímeros apresentam uma relevante desvantagem no que diz respeito às propriedades mecânicas, térmicas e de barreira, em comparação com os polímeros convencionais não biodegradáveis provenientes do petróleo. A utilização de nanocompósitos é uma rota para o enriquecimento das propriedades necessárias aos biopolímeros, levando assim à formação de bionanocompósitos. Um bionanocompósito consiste em um material multifásico que compreende dois ou mais constituintes, sendo uma fase contínua que é a matriz (o biopolímero) e uma fase descontínua que são as partículas nanodimensionais. As cargas nanométricas presentes nesse compósito desempenham um papel estrutural, atuando como reforço para melhorar as propriedades mecânicas e de barreira da matriz, por exemplo. Essa atuação dá-se através da transferência da tensão da matriz para as nanocargas por meio das interações entre eles (Azeredo, 2009; Popescu *et al.*, 2018).

Muitos tipos de nanocargas (que apresentam menos de 100 nm) têm sido utilizadas para melhorar o desempenho dos biopolímeros. Dentre essas as mais estudadas para utilização em embalagens de alimentos são nanopartículas, nanofibrilas e nanotubos. Essas nanocargas podem ser argila, celulose e quitosana, ou ainda partículas de cobre, prata e TiO_2 , ambas têm funcionalidade tanto no aumento das propriedades mecânicas como podem também atuar no aumento das propriedades de barreira. Dentre as nanocargas amplamente utilizadas destacam-se os CNC e a argila montmorilonita por serem provenientes de fontes renováveis abundantes na natureza, somado ao baixo custo de produção e utilização, além de conferir enriquecimento de propriedades necessárias para a utilização de biopolímeros (Rhim, 2013; Othman, 2014).

2.3. Matérias primas à base de celulose

Devido às questões ambientais vem crescendo o uso de fibras naturais como agentes de reforço para compósitos. Um tipo comum de fibra natural é a celulose que é considerada o polímero natural renovável mais abundante da natureza. A celulose pode ser extraída a partir de uma gama de materiais lignocelulósicos como algodão, caule de banana, bagaço da cana de açúcar, entre outros. Como mostrado na Tabela 1, o percentual de cada componente varia com o tipo de fibra precursora e também, podem variar, de forma menos

significativa, de acordo com o tipo de solo, o método de cultivo e o clima. Dentre esses materiais a fibra de algodão é promissora, pois a partir dela pode ser extraída a maior quantidade de celulose. Diferentes fontes de celulose podem gerar cristais com diferentes propriedades e tamanhos mesmo sob as mesmas condições de processamento (Anirudhan *et al.*, 2015; Dong *et al.*, 1988).

Tabela 1 – Materiais lignocelulósicos e sua composição química (Adaptado de Santos, 2016).

Material	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
Sisal	51 - 78	-	7 – 10
Coco	36 - 53	0,15 - 0,25	39 – 49
Algodão	79 - 87	3 - 10	4 – 6
Juta	61 - 73	13 - 20	12 – 13
Linho	64 - 75	9 - 17	10
Palha de trigo	30	50	15
Cânhamo	70	22	6
Rami	65 - 86	13,1	1 – 2
Kenaf	31 - 39	21,5	15 – 19
Curauá	69 - 74	19 - 21	1 - 2,2
Bagaço de cana	54,3 - 55,2	16,8 - 29,7	24,3 - 25,3

A celulose possui longas cadeias, cuja fórmula empírica é $(C_6H_{10}O_5)_n$, com n tipicamente variando de 300 a 700. A unidade repetitiva é denominada celobiose e é composta pela junção de duas moléculas de glicose através de ligações β -1, 4 glicosídicas. Apresenta uma estrutura linear ou fibrosa contendo seis grupos hidroxilas, que formam ligações intermoleculares do tipo hidrogênio (Morán *et al.*, 2008; Santos, 2016). A Figura 1 apresenta a estrutura química da celulose.

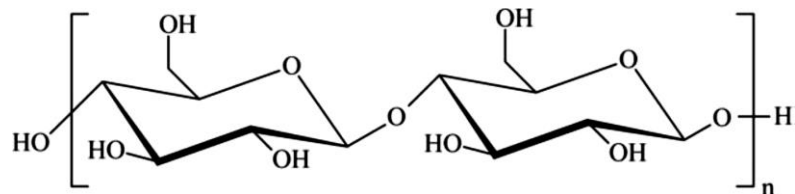


Figura 1 – Estrutura química da celulose

Outra característica que aumenta o destaque da utilização de fibras vegetais é o baixo custo em comparação com as fibras sintéticas. As fibras lignocelulósicas apresentam características vantajosas como alta resistência específica, elevado módulo, baixa densidade,

atoxicidade, não são abrasivas, são abundantes na natureza, oriundas de fontes renováveis e são facilmente modificadas por agentes químicos (Schouller, 2016).

A associação técnica da indústria de celulose e papel (TAPPI) padronizou a nomenclatura, abreviação e dimensões aplicadas aos materiais provenientes da celulose (Tabela 2). Com base não somente nas dimensões, mas também nas funções e métodos de preparação, a celulose produzida em escala nanométrica pode ser classificada em outra subcategoria que é a de celulose bacteriana (CB). A mesma é sintetizada a partir da glicose, através de uma família de bactérias (Khalil *et al.*, 2014).

Tabela 2 – Nomenclatura padronizada de materiais celulósicos (TAPPI WI3021) (Adaptado de Santos, 2016).

Nomeclatura	Sigla	Largura	L/D	Comprimento
Nanocristais de celulose ou nanocelulose	CNC	3-10nm	>5	-
Nanofibrilas de celulose	CNF	5-30nm	>50	-
Microcristais de celulose	CMC	10-15µm	<2	-
Microfibrilas de celulose	CMF	10-100µm	-	0,5-10 µm

A celulose contém fibrilas de tamanho nanométrico que podem ser classificadas em uma parte cristalina (nanocelulose) e outra parte amorfa que é a matriz (Ching *et al.* 2015). As regiões cristalinas possuem estrutura altamente ordenada e são resultantes da polimerização por processo enzimático, é onde se encontram estabilizadas as ligações de hidrogênio intermoleculares proporcionando uma orientação preferencial das cadeias. As regiões amorfas possuem estrutura desordenada e são resultantes das alterações no processo de cristalização durante a polimerização. A proporção entre essas regiões amorfas e cristalinas na celulose é variável e é o que determina o grau de cristalinidade e as características dimensionais do cristalito (Schoeler, 2016; Moon *et al.*, 2011; Silva & Almeida, 2009).

2.4. POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) (PVOH)

O poli (álcool vinílico) (PVOH) é um polímero amplamente conhecido, formado a partir da hidrólise do poli(acetato de vinila) (PVAc), o qual foi o primeiro polímero sintético

solúvel em água produzido no mundo (Jahan *et al.*, 2018). É um polímero que possui características hidrofílicas, alta resistência dielétrica, alta elasticidade, propriedades que facilitam a formação de filmes, além de ser biodegradável. Sua produção global é em torno de 650.000 toneladas por ano (Tan *et al.*, 2015).

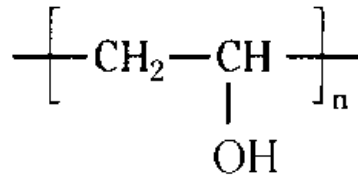


Figura 2 – Estrutura química do PVOH

O PVAc é produzido a partir da polimerização por adição do monômero de acetato de vinila. O PVOH, obtido a partir da hidrólise do PVAc, possui temperatura de transição vítrea em torno de 80 °C e ponto de fusão em torno de 230 °C, para as classes totalmente hidrolisadas, e 180° - 190 °C para as classes parcialmente hidrolisadas. Apresenta degradação rápida acima de 200 °C (Schoeler, 2016).

Filmes formados a partir desse material destacam-se por suas propriedades de transparência, elasticidade, estabilidade térmica e química, barreira à gases, somando ao fato de serem biodegradáveis. No entanto, propriedades como permeabilidade ao vapor de água, propriedades mecânicas e facilidade de processamento precisam ser melhoradas para sua utilização na indústria de embalagens de alimentos. Essas características do PVOH podem ser melhoradas através da incorporação de nanoaditivos, como cargas reforçantes (Ali *et al.*, 2017; Miao *et al.*, 2013).

O PVOH é compatível com CNC e com argila, os três possuem natureza hidrofílica, característica essa importante para aumentar a compatibilidade interfacial entre os mesmos. Caldeira (2016) demonstrou que o PVOH é uma matriz adequada para CNC devido à compatibilidade entre ambos. A CNC aumenta a resistência à tração diminuindo a elasticidade apresentada pelo PVOH, formando então um nanocompósito com melhores propriedades mecânicas.

Argila e celulose são utilizadas como agentes reforçantes de vários materiais poliméricos devido ao fato de serem encontrados em abundância na natureza, somado com as propriedades de alta resistência mecânica e boa resistência química (Ollier *et al.*, 2012). O

PVOH é um exemplo de polímero com matriz biodegradável muito promissor para utilização em filmes de revestimento na agricultura e para embalagens, quando utilizado em forma de nanocompósito.

2.5. Nanocristais de celulose (CNC)

Nanocristais de celulose são os domínios cristalinos dispostos nas nanofibrilas celulósicas e unidos por regiões amorfas, como ilustrado na Figura 2. São monocristais considerados perfeitos que apresentam dimensões nanométricas, essas dimensões proporcionam a eles propriedades únicas melhores que as apresentadas por seus similares com dimensões maiores (Hao, 2005).



Figura 3 – Nanocristais de celulose unidos, compondo as microfibrilas (Silva& D’almeida, 2009).

Os domínios cristalinos podem ser isolados através de métodos químicos por hidrólise ácida, ou por hidrólise enzimática. A cinética de hidrólise é mais rápida nas regiões amorfas, pois as fibras de celulose apresentam uma estrutura irregular havendo uma aleatoriedade das cadeias nas regiões amorfas o que as torna regiões com menores densidades, sendo então as mais suscetíveis à remoção por meio de ataque ácido. Nesses processos de hidrólise as microfibrilas são desagregadas e ocorre a formação de estruturas em escala nanométrica e com morfologia alongada, nomeados como nanocristais de celulose ou nanocelulose (Barros, 2017).

Os principais métodos de obtenção da nanocelulose são: desintegração mecânica, hidrólise ácida e, tratamentos biológicos. O tratamento químico por meio da hidrólise ácida leva a obtenção de celulose microcristalina e nanocristais de celulose com elevada cristalinidade, através da remoção das regiões amorfas de uma fonte de celulose. A utilização do ácido sulfúrico nesse tratamento faz com que sejam gerados nanocristais de celulose com uma superfície carregada negativamente, isso ocorre por meio da esterificação dos grupos hidroxilas pelos íons de sulfato, o que por consequência previnem a aglomeração dos nanocristais de celulose (Panaitescu *et al.*, 2011).

O ácido sulfúrico é o mais eficiente para a hidrólise ácida. Geralmente, essa hidrólise é feita com o ácido diluído, fazendo-se necessário um aumento da temperatura, para que o resultado seja similar àquele com o ácido concentrado (Rabemanolontsoa & Saka, 2016).

Os nanocristais de celulose apresentam em sua superfície vários grupos hidroxilas capazes de formar pontes de hidrogênio entre as partículas vizinhas. Essas interações intermoleculares fazem com que os nanocristais tenham a tendência de associar-se. Essa associação, resultante das ligações de hidrogênio e das interações de van der Waals, leva a formação de uma rede rígida de nanocristais, o que explica suas excelentes propriedades de barreira, elétricas e mecânicas dos filmes de CNC. Além disso, tem um grande potencial para ser utilizado como agente reforçante para vários polímeros sintéticos. No entanto, quando em elevadas quantidades, essa associação dos CNC pode levar a aglomeração dos mesmos, e consequentemente pode tornar-se uma desvantagem e causar diminuição nas propriedades mecânicas de compósitos à base de CNC (Anirudah *et al.*, 2015; Jahan *et al.*, 2018). O módulo elástico e a resistência à tração dos CNC são em torno de 150 GPa e 10 GPa, respectivamente, comparável a materiais avançados como kevlar e fibras de carbono (Jahan *et al.*, 2018).

A celulose puramente cristalina apresenta elevada rigidez, essa característica é o que proporciona o aumento nas propriedades finais dos nanocompósitos, somado a uma boa distribuição e interação da mesma com a matriz polimérica (Anirudah *et al.*, 2015). Outra característica importante da celulose é a capacidade de formar network com outra matriz polimérica, isso faz com que os nanocompósitos a base de nanocristais de celulose apresentem elevadas propriedades de barreira (Norshivani *et al.*, 2018)

Dentre as possíveis aplicações, os CNC têm sido amplamente utilizados como nanoaditivos para nanocompósitos poliméricos para melhorar propriedades de barreira e mecânicas, ou comportamento de absorção. No entanto, a chave para tal beneficiamento é uma dispersão homogênea na matriz, tendo em vista que as CNC tem uma forte tendência de aglomerar-se devido à interação entre as partículas dos grupos hidroxilas superficiais. Uma das formas de misturar homogeneamente as partículas de CNC em uma matriz polimérica é o processamento a partir do meio aquoso, no qual os nanocristais de celulose formam uma dispersão coloidal estável em água, nesse processo faz-se uma mistura na solução de CNC com o polímero disperso, e após a evaporação da água um filme nanocompósito sólido pode ser obtido. Esse modo de processamento é também conhecido como *solution casting*, e permite a preservação do estado individual da nanopartículas (Mariano *et al.*, 2014).

2.6. Argila

As argilas são constituídas por argilominerais, os quais por sua vez são silicatos de Al, Fe e Mg hidratados. Também chamado de silicatos em camadas, os argilominerais possuem estrutura cristalina dos filossilicatos, uma estrutura em camadas formada por folhas de tetraedros de silício condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalente (Ferreira, 2015).

Dentre a variedade de argilas, a montmorilonita, que é um tipo de bentonita, é a mais comumente utilizada como nanocarga por matrizes poliméricas devido à sua alta capacidade de troca de íons e alta área específica (Anirudhan, *et al.* 2015). Como resultado, é possível utilizá-la na indústria do plástico para melhorar propriedades como: retardância de chama, propriedades mecânicas e propriedades de barreira (Norshivani *et al.*, 2016). A montmorilonita possui estrutura cristalina com camadas bidimensionais nas quais uma camada octaédrica central de alumina ou magnésia se funde a dois tetraedros externos de sílica, entre os espaços dessas camadas apresentam-se cátions de sódio (Figura 4) que fazem com que a montmorilonita seja hidrofílica e então miscível com polímeros também hidrofílicos como o PVOH (Majdadeh-Ardakani & Nazari, 2010).

A denominação montmorilonita é devido ao lugar de sua descoberta. A argila foi identificada por Knight, em 1986, na cidade de Montmorillon na região de Poitou na França. É o argilomineral mais abundante entre as esmectitas, pertencente ao grupo dos filossilicatos, suas partículas possuem formatos de lâminas ou placas, e tamanho que pode variar de 2µm a 0,1µm. Apresentam estrutura cristalina composta por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, essas folhas são unidas entre si por átomos de oxigênio comum a ambas, essas estruturas são lamelas finas com perfil irregular. As placas ou planos são empilhados devido a forças de van der Waals e forças polares relativamente fracas. Entre eles existe um espaçamento chamado de lacuna aonde residem os cátions trocáveis, Na⁺, Ca²⁺, Li⁺, que tem por função compensar cargas negativas geradas por substituições isomórficas que ocorrem no reticulado. Cerca de 80% dos cátions trocáveis estão presentes nessa galeria e 20% se encontram nas superfícies laterais. A capacidade de troca de cátions é na faixa de 60-100 meq/200g. Possuem também alto poder de inchamento, até 20 vezes o seu valor inicial, podendo atingir espaços interplanares de até 100Å, além de elevada área de superfície, em torno de até 800m²/g (Paiva, 2008; Santos, 1992).

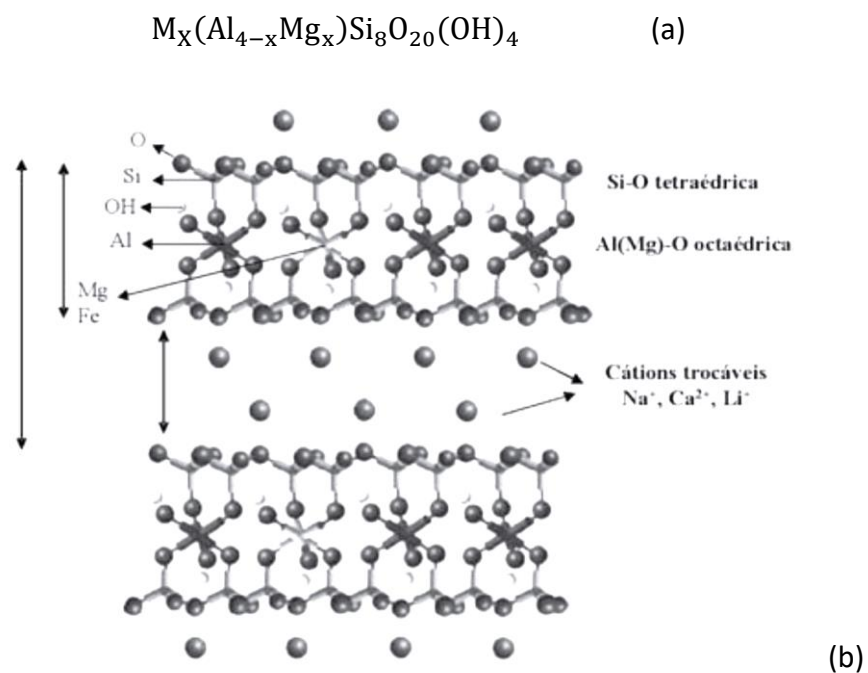


Figura 4 – Fórmula química (a) e estrutura (b) da montmorilonita (Paiva, 2008).

2.7. Nanocompósitos poliméricos com argila

Nas últimas décadas vem crescendo o interesse em pesquisas envolvendo nanocompósitos de argila e polímero. Os nanocompósitos a base de polímero e argila possuem boas propriedades de barreira, dificultando a difusão do oxigênio (Delhom *et al.*, 2010).

Como um meio de melhorar as propriedades mecânicas de alguns materiais poliméricos e também, suas propriedades de barreira, geralmente, pode ser feita a incorporação de materiais inorgânicos reforçantes. Um tipo de nanocompósito inorgânico comumente utilizado é a argila, devido ao fato de estar presente em abundância na crosta terrestre, ocorrer naturalmente e apresentar baixo custo.

A interação entre o polímero e a argila em nanocompósitos tem sido estudada desde os anos sessenta, no entanto, somente a partir dos anos 90 que pesquisadores da Toyota (Okada *et al.*, 1990) descobriram a probabilidade de criar materiais nanoestruturados a partir de um polímero e argila. O material desenvolvido, composto por poliamida 6 e argila modificada apresentou mudanças significativas nas propriedades de barreira e mecânicas, além de um aumento na estabilidade térmica em comparação com o polímero original, com pequenas quantidades de nanoargila, somente 4% em massa (Youssef, 2018).

Dependendo da interação entre a matriz polimérica e o silicato disperso, três tipos diferentes de morfologia podem ser apresentadas pelo nanocompósito (Figura 5), são elas: nanocompósitos intercalados, apresentam uma regularidade cristalográfica, onde há uma alternância das camadas entre polímero e argila, cuja distância entre elas varia de 1 a 4 nm; nanocompósitos floculados, praticamente igual aos intercalados, porém as camadas de silicato estão algumas vezes floculadas devido a interação entre os grupos hidroxilas do silicato; e nanocompósitos esfoliados, onde as camadas de argila são separadas aleatoriamente na matriz polimérica, cuja distância média depende da concentração de argila (Anadão *et al.*, 2011).



Figura 5– Ilustração de tipos de nanocompósitos poliméricos com argila como fase dispersa (Anadão *et al.*, 2011)

A interação entre os componentes de um nanocompósito pode ser dificultada devido à aglomeração das partículas na matriz, sendo assim, os métodos de preparação e dispersão das nanopartículas na matriz tem acentuada importância na preparação de um nanocompósito. Em nanocompósitos de argila e polímero, deve-se ocorrer uma adequada distribuição e dispersão da argila. Nesse sentido Kochumalayil *et al.* (2013) desenvolveram uma metodologia a partir da qual é obtida uma suspensão de argila em escala nanométrica, com excelente dispersão e sem agregados de argila.

Os métodos utilizados na preparação de nanocompósitos com argila são: polimerização *in situ*; dispersão por solução; intercalação por fusão; e mistura de uma pasta de argila com o polímero (Anadão *et al.*, 2011).

Geralmente as propriedades mecânicas de um nanocompósito dependem do tipo e do teor de cargas existente. O aumento nas propriedades mecânicas de tais materiais nanocompósitos é atribuído à elevada rigidez das nanocargas, bem como à afinidade entre polímeros e nanocarga na interface. Essa interação interfacial conduz também a um enriquecimento nas propriedades térmicas e de barreira (Othman, 2014). Uma grande quantidade de argila no nanocompósito pode conduzir a uma aglomeração das partículas, o que por sua vez reduz as propriedades dos materiais.

Nanopartículas de argila também podem funcionar como agentes antimicrobianos quando utilizadas em sua forma modificada, como por exemplo com compostos de amônio quaternário (Liu, *et al.*, 2014). Essa característica é importante para utilização em embalagens de alimentos, pois conduz a um maior tempo de prateleira para os produtos (Othman, 2014).

2.8. Nanocompósitos poliméricos com CNC

A adição da nanocristais de celulose em várias matrizes poliméricas vem sendo amplamente estudada, como por exemplo, nanocompósitos de PLA/CNC, PE/CNC, entre outros. Além disso, nos últimos anos tem sido desenvolvido um grande interesse pela pesquisa a respeito de nanocompósitos de CNC utilizando polímeros hidrofílicos como o poli(álcool vinílico) (PVOH).

Para que seja produzido um compósito é necessário que haja uma compatibilidade entre os seus constituintes. Por essa razão, o PVOH é considerado um polímero promissor para ser utilizado como matriz para CNC, tendo em vista que o mesmo apresenta solubilidade em água, boa resistência à tração e flexibilidade, além de propriedades emulsificantes e que facilitam a formação de filmes (Yan *et al.*, 2014).

Uma limitação que pode ser encontrada para o uso da nanocristais de celulose é a tendência à aglomeração devido às fortes interações entre os grupos hidroxilas superficiais, o que pode ocorrer quando a mesma é utilizada em grande quantidade em um nanocompósito, levando a uma limitação no potencial de reforço para as propriedades mecânicas (Dufresne, 2013). A literatura mostra que para o reforço de compósitos de PVOH em escala manométrica, o ideal é a utilização de pequenas quantidades de nanocristais de celulose para um melhoramento das propriedades mecânicas, bem como propriedades de barreira do nanocompósito como um todo (Tan *et al.*, 2015).

Os métodos de preparação de compósitos de PVOH com nanocelulose geralmente são *electrospinning*, *solution cast* ou polimerização *in situ* (Tan *et al.*, 2015). Gonzalez *et al.* (2013) mostraram que compósitos de PVOH com CNC preparados por meio da evaporação do solvente apresentaram melhoras nas propriedades mecânicas e de barreira, devido às excelentes propriedades de reforço dos CNC, além de apresentar um boa dispersão e distribuição do CNC no PVOH, como também, uma boa adesão entre eles.

Para melhorar o desempenho de membranas a base de PVOH, algumas estratégias têm sido desenvolvidas, dentre elas o uso de plastificantes (Wang *et al.*, 2018). O plastificante é um aditivo utilizado com o objetivo de melhorar a processabilidade e aumentar a flexibilidade. Ele altera a viscosidade do sistema polimérico por meio do

aumento da mobilidade. O plastificante age reduzindo a temperatura de transição vítrea e de fusão, modificando as propriedades mecânicas e físicas do polímero, porém sem interferir na natureza química do mesmo (Rabello, 2000).

O glicerol é uma substância que pode ser utilizada como plastificante para polímeros. É uma substância versátil devido às suas combinações físicas e químicas, que proporcionam propriedades variadas. É uma molécula flexível, que forma ligações intermoleculares, possibilitando várias conformações (Figueiredo, 2017).

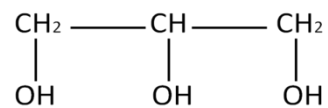


Figura 6 – Fórmula estrutural do glicerol.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Muitos estudos envolvendo nanocompósitos de CNC e PVOH têm sido desenvolvidos e publicados.

Paralikar *et al.* (2008), desenvolveram membranas de PVOH/CNC com concentrações de CNC variando de 5 a 20% m/m. No estudo foi mostrado que as propriedades mecânicas foram melhoradas com a adição de CNC. No que diz respeito às propriedades térmicas, os efeitos da adição de CNC foram mínimos. As propriedades de barreira foram melhoradas, tendo ocorrido uma diminuição na permeabilidade ao vapor de água.

Liu *et al.* (2011) desenvolveram filmes compósitos de CNC/PVOH, onde as concentrações de CNC variavam de 2 a 8%. Foi observado que a inserção de CNC teve um forte efeito de reforço para os filmes, e a utilização de CNC em menores quantidades ocasionou o aumento do módulo de armazenamento. Foi observado também que para quantidades mais elevadas de CNC, a opacidade dos filmes aumentou.

Cho e Park (2011) analisaram as propriedades térmicas e mecânicas de filmes de nanocompósitos de PVOH e CNC (1, 3, 5 e 7% m/m/), obtidos por meio de *casting*. Observou-se que os CNC foram eficientes para melhorar as propriedades analisadas de PVOH, no entanto, os melhores resultados foram observados para aqueles compósitos contendo 3 e 5% de CNC.

Ollier *et al.* (2012) realizaram um estudo a respeito da influência da umidade relativa do ar nas propriedades mecânicas e de barreira de filmes nanocompósitos de PVOH com 5% de argila, obtidos por meio de *casting*. Foi mostrado que as nanopartículas de argila atuaram como reforço para aumentar as propriedades mecânicas do nanocompósito, no entanto, apresentaram efeito negativo nas propriedades de barreira devido à fraca interação entre as nanopartículas de argila e o PVOH, proveniente da má distribuição das partículas na matriz de PVOH.

Pereira *et al.* (2014), analisaram filmes de PVOH/CNC com 0, 1, 3 e 5% m/m de CNC. Nesse estudo foi observado que as propriedades mecânicas dos filmes foram enriquecidas somente com a inserção de CNC em concentrações de até 3%. Foi observado também que à medida que a quantidade de CNC foi aumentada, mais opaco se tornava o filme. No entanto,

todas as composições apresentaram transmitância em torno de 80%, sendo então consideradas transparentes. Foi observado também que a permeabilidade ao vapor de água diminuiu com a inserção de CNC, aumentando as propriedades de barreira.

Jasmani e Adnan (2017) desenvolveram filmes compósitos de PVOH/CNC onde as concentrações de CNC variaram de 2 a 10% m/m. Foi observado que uma adição de apenas 2% de CNC ocasionou aumento na resistência à tração, bem como no módulo elástico dos filmes, no entanto, o alongamento na ruptura diminuiu com o aumento da quantidade de CNC, indicando aumento da rigidez do nanocompósito com o aumento do teor de CNC.

Popescu (2017) realizou estudo relacionado com a estrutura e propriedades de sorção de filmes de PVOH reforçados com CNC, obtidos por meio de *casting*. Os resultados mostraram que ocorreu a formação de ligações de hidrogênio entre os nanocristais de celulose e o PVOH, ocasionando boa interação entre ambos. Além disso, a absorção de água diminuiu com a inserção dos CNC devido ao envolvimento dos grupos hidroxila em novas interações de ligações de hidrogênio formadas entre o PVOH e os CNC. Ocorreu também variação da estrutura cristalina dos filmes com a inserção de CNC, onde baixo teor (5% de CNC) induziu a uma diminuição do grau de cristalinidade, enquanto que o aumento do teor para 10 e 15% de CNC, ocasionou aumento do grau de cristalinidade, uma vez que o CNC puro apresenta maior grau de cristalinidade do que o PVOH puro.

Estudos envolvendo nanocompositos de matriz polimérica com argila para melhorar propriedades vêm sendo realizados, através dos quais tem sido demonstrado que é possível o melhoramento de propriedades mecânicas e de barreiras.

Delhon *et al.*(2010) estudaram nanocompósitos com matriz de celulose e silicato em camadas (argila) como fase dispersa, e mostraram que as nanopartículas de argila servem para formar um caminho mais tortuoso na matriz do polímero, fazendo então com que a difusão do gás seja dificultada e melhorando significativamente as propriedades de barreira. Além disso, mostraram também que a adição de 7% m/m de argila no nanocompósito melhorou significativamente as propriedades mecânicas no que diz respeito ao aumento do módulo elástico e da ductilidade.

Ip *et al.* (2011) prepararam e analisaram a morfologia de compósitos de PVOH e argila MMT, sendo a argila acidificada, utilizada em teores variando de 10 a 80% m/m. Uma estrutura intercalada e esfoliada foram alcançadas mesmo para altos teores de argila (70 e 80%).

Tee *et al.* (2013) desenvolveram pesquisa envolvendo a utilização de nanoargila para melhoramento de propriedades de blendas de PVOH/Amido. Foi encontrado que a argila, quando adicionada em pequenas quantidades, funciona como agente reforçante para o PVOH, bem como há um favorecimento das ligações moleculares entre os componentes, resultando assim na melhoria das propriedades da blenda. No entanto, quando adicionada em elevados teores, a argila funciona de forma negativa, reduzindo a resistência mecânica devido à aglomeração das partículas de argila na matriz, diminuindo também a alongação.

Yang *et al.* (2014) realizaram estudo envolvendo nanocompósito de celulose e montmorilonita, no qual a matriz polimérica utilizada foi celulose em forma de solução tratada com LiOH/uréia no intuito de obter boas propriedades mecânicas, físicas e de barreira, e com a adição de partículas de MMT nas proporções de 5, 10, 15 e 20%. Observou-se que o nanocompósito com 15% de argila apresentou melhores propriedades mecânicas, e as amostras com até 10% de argila apresentaram melhores propriedades de barreira. Todos os filmes apresentaram certa hidrofobicidade devido à presença da argila provavelmente mudar a orientação das cadeias da celulose na superfície do nanocompósito.

Liu *et al.* (2014) realizaram pesquisa sobre nanocompósitos com matriz de PVOH com adição de diferentes tipos de MMT, sendo uma natural e três organicamente modificadas, uma com 18-amino ácido esteárico (I.24TL), metilo, bis-hidroxietilo, outra com octadecil amônio (I.34TCN), e outra com dimetilo, sebo-amônio di-hidrogenado/siloxano (I.44PSS). As propriedades de resistência mecânica foram elevadas com a inserção de todos os diferentes tipos de MMT, no entanto, as propriedades de barreira só mostraram melhoras significativas para os nanocompósitos com argila modificada. Concluiu-se que os filmes com MMT modificada com (I.34TCN) apresentaram atividade antimicrobiana, provavelmente devido ao contato do agente modificador com a célula bacteriana, que pode ter causado lise celular, tornando-os então propícios para utilização em embalagens de alimentos.

Farahani *et al.* (2015) conduziram um estudo a respeito das propriedades mecânicas e de barreira de filmes nanocompósitos com matriz de celulose regenerada com LiOH e argila nas proporções de 1, 3, 5 e 10 % m/m. Foi observado que as melhores propriedades foram apresentadas pelos nanocompósitos com a inserção de pequenas quantidades de argila (1 e 3% m/m), devido a melhor dispersão da mesma no compósito.

Giannakas *et al.* (2016) estudaram a adição de argilas em nanocompósitos de PVOH com quitosana. Observou-se que a adição de MMT ao nanocompósito resultou em um pronunciado aumento de rigidez e resistência, facilitando a interação entre a quitosana e o PVOH, inibindo então possíveis separações de fases. Somado a isso, a capacidade de barreira à água e oxigênio dos nanocompósitos aumentou, assim como a atividade antimicrobiana.

Wang *et al.* (2018) estudaram o desempenho de nanocompósitos formados a partir de uma matriz de amido/PVOH e de partículas dispersas de argila. Os resultados mostraram que houve uma forte interação entre os componentes, bem como uma intercalação entre as estruturas, que foi facilitada com o aumento do teor de PVOH. As propriedades mecânicas e de barreira aumentaram, tornando o nanocompósito adequado para utilização em embalagens de alimentos.

Spoljaric *et al.* (2014) analisaram filmes de nanocompósito de PVOH, argila e nanofibras de celulose. A quantidade de argila utilizada foi de 1, 5, 10, 20 e 50% m/m. Observou-se que as propriedades mecânicas dos filmes foram melhoradas à medida que aumentava-se a quantidade de argila adicionada. Concluiu-se também que as propriedades de barreira, com relação à taxa de transmissão de oxigênio e permeabilidade ao vapor de água, aumentaram quando pequenas quantidades de argila foram adicionadas, observando-se que a barreira estabilizou para altos teores de argila (20 e 50%).

Embora haja consideráveis e significantes estudos envolvendo nanocompósitos de CNC/PVOH e também CNC/MMT, não foi encontrado na literatura um estudo detalhado a respeito das características e propriedades de filmes de nanocompósitos de PVOH/CNC/MMT. Sendo assim, esse estudo visa compreender as interações entre poli(álcool vinílico) (PVOH), nanocristais de celulose (CNC) e argila motmorilonita, além de analisar as propriedades mecânicas e térmicas desses nanocompósitos.

4. OBJETIVOS

4.1. Objetivo geral

Produzir nanocompósitos de poli(álcool vinílico) (PVOH), nanocristais de celulose (CNC) e argila montmorilonita para potencial aplicação em embalagens.

4.2. Objetivos específicos

Obter nanocristais de celulose a partir do algodão comercial por meio de hidrólise ácida.

Caracterizar os nanocristais de celulose por difração de raios-X (DRX), microscopia de força atômica (AFM) e termogravimetria (TG).

Caracterizar a argila montmorilonita por DRX, espectrometria por fluorescência de raios-X (FRX) e termogravimetria (TG).

Preparar filmes de nanocompósitos de poli(álcool vinílico) (PVOH) com 3% m/m de nanocristais de celulose e argila montmorilonita em diferentes proporções, por meio da técnica de evaporação do solvente.

Caracterizar os nanocompósitos obtidos, inter-relacionando os resultados obtidos por meio das análises de difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) e resistência à tração.

Avaliar o efeito da adição conjunta de nanocristais de celulose e argila nas propriedades mecânicas, morfológicas e térmicas dos nanocompósitos formados.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Materiais

Os materiais utilizados foram argila bentonita (montmorilonita), poli(álcool vinílico) (PVOH) da Kuraray (POVAL 5-88), glicerol ($\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$) da NEON, algodão comercial e ácido sulfúrico para extração dos CNC. Todos os reagentes utilizados foram de alta pureza analítica e não passaram por nenhum procedimento adicional de purificação.

5.2. Preparação da suspensão coloidal de argila

Neste trabalho seguiu-se a metodologia proposta por Kochumalayil *et al.* (2013). Uma suspensão de argila com a concentração de 1% foi preparada, e colocada sob agitação por 30 minutos, seguida por dispersão em ultrassom por 8 minutos, tendo esse processo sido repetido sequencialmente e ininterruptamente oito vezes. A solução resultante foi mantida em repouso durante uma semana. Em seguida, a parte sobrenadante da suspensão foi retirada e a mesma foi posta sob agitação por um período de 12 horas. Posteriormente, a suspensão foi centrifugada à 4000 rpm por 20 minutos, para remoção do precipitado e eliminação de qualquer agregado de argila remanescente. A suspensão coloidal de argila, isenta de agregado, foi seca por 48 horas a 100 °C em estufa de circulação de ar SP LABOR, modelo SP 102/160. O pó obtido foi embalado e armazenado em dessecador.

5.3. Extração dos nanocristais de celulose

As fibras de algodão foram tratadas por meio de hidrólise com ácido sulfúrico (H_2SO_4) na proporção 1:1. Foi feita uma solução com a fibra de algodão na proporção de 5 g para cada 100 mL de solução ácido/água e então, a solução foi colocada sob agitação constante e aquecimento a 45 °C durante 1 hora, promovendo assim a hidrólise das cadeias da fase amorfa da celulose. Após a extração, a solução foi centrifugada a 300 rpm em centrífuga *Centerium Scientific K3 Series* durante 15 minutos, sendo esse processo de centrifugação repetido por três vezes. A solução obtida após centrifugação foi posta sob diálise até que

fosse atingido o pH 7 (neutro), sendo então removida toda a acidez da solução. Por fim, a suspensão coloidal foi identificada, armazenada em vidro e refrigerada.

Após cálculo da concentração da suspensão coloidal, a mesma foi diluída para 0,004% m/m e liofilizada por 48 horas em um liofilizador Enterprise II da marca Terrome, para posterior caracterização por DRX. Uma parte da suspensão foi diluída para 0,002% para caracterização por AFM.

Na Figura 7 são apresentadas imagens do CNC após hidrólise ácida e diluído para a análise por microscopia de força atômica (AFM).



Figura 7 - Imagem do CNC após hidrólise ácida e após diluição para análise de AFM.

5.4. Preparação da solução de PVOH

Uma solução de PVOH foi preparada, na qual 5 g do polímero foram dispersas em 100 mL de água destilada, sob agitação e sem aquecimento. Em seguida, a solução foi colocada em um frasco em banho maria, sob aquecimento em uma temperatura entre 80 e 90 °C, e com agitação constante, até completa solubilização. Por fim, a solução foi armazenada sob refrigeração.

5.5. Preparação dos nanocompósitos PVOH/CNC/argila

A argila seca resultante da suspensão coloidal, descrita no **subitem 5.2**, foi adicionada nas proporções desejadas (Tabela 3), na solução de PVOH descrita no **subitem 5.4** e

colocada sob agitação durante 24 horas até total homogeneização da suspensão. Em seguida, mantendo a temperatura entre 80 e 90 °C, o glicerol na concentração de 2,5% (v/v) foi adicionado, sendo a dispersão feita por meio de agitação magnética durante 3 horas. A concentração de plastificante utilizada foi estudada pelo grupo de pesquisa anteriormente e escolhida como sendo a concentração ideal de plastificante para nanocompósitos a base de PVOH e CNC . Na sequência, para todas as composições com um volume de 10 ml da solução do nanocompósito, foi adicionado 3% de CNC, mantendo-se sob agitação constante durante 1 hora, em temperatura ambiente.

As formulações obtidas foram depositadas em formas de teflon (Figura 8) e colocadas à 45 °C em estufa com circulação e renovação de ar SP 102/160 da SP LABOR, por 24 horas, até secagem completa do solvente. Os filmes nanocompósitos obtidos estão mostrados na Figura 9.



Figura 8 - Solução do nanocompósito na forma de teflon, antes da secagem na estufa, para obtenção do filme por evaporação do solvente.

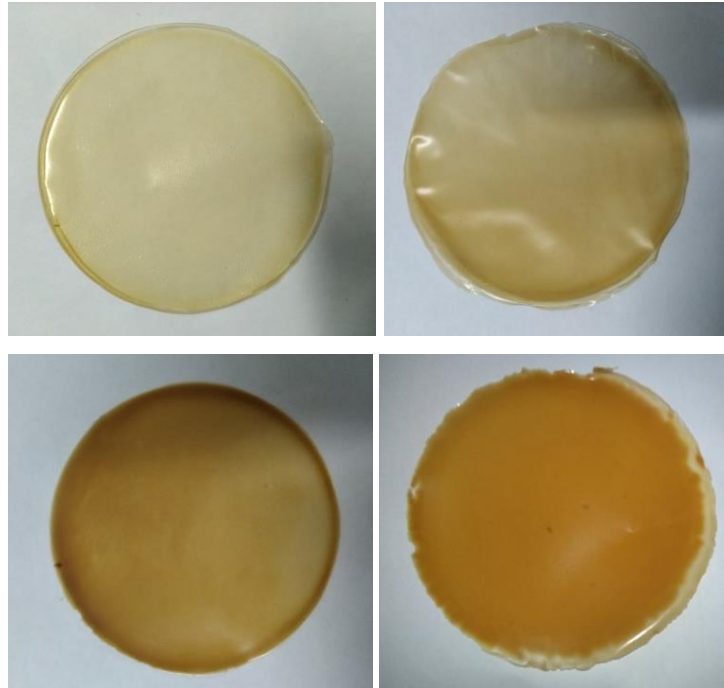


Figura 9 - Filmes obtidos após a evaporação do solvente: (a) PVOH/CNC/MMT10, (b) PVOH/CNC/MMT20, (c) PVOH/MMT30 e (d) PVOH/CNC/MMT40.

Tabela 3 – Composição dos nanocompósitos obtidos.

Amostra	CNC (%)	Argila (%)	Glicerol (%)	PVOH (%)
PVOH/CNC/MMT0	3	0	2,5	94,5
PVOH/CNC/MMT10	3	10	2,5	93,5
PVOH/CNC/MMT20	3	20	2,5	74,5
PVOH/CNC/MMT30	3	30	2,5	64,5
PVOH/CNC/MMT40	3	40	2,5	54,5

A espessura dos filmes obtidos foi medida com a utilização de um micrômetro, obtendo-se um valor médio de aproximadamente 110 μm , referente à medida de três pontos em cada amostra.

5.6. Caracterizações

5.6.1. Difração de raios-X (DRX)

A análise de difração de raios-X para identificação das fases foi realizada utilizando um difratômetro Shimadzu modelo XRD 6000, operando com tensão 40 kV, corrente de 30 mA e radiação CuK na faixa de $2^\circ < \theta < 40^\circ$ com velocidade de $1^\circ/\text{min}$, de $10^\circ < \theta < 40^\circ$ com

velocidade de 2 °/min, e de $5^\circ < \Theta < 10^\circ$ com velocidade de 2 °/min, para a montmorilonita, os nanocristais de celulose e os nanocompósitos, respectivamente. Para a análise de DRX dos nanocompósitos, os filmes obtidos foram imersos em nitrogênio líquido e macerados em almofariz de ágata até ficarem na forma de pó.

5.6.2. Fluorescência de raios-X (FRX)

A técnica de FRX foi utilizada para identificar os tipos e teores relativos dos elementos e óxidos presentes no pó de argila montmorilonita utilizada. A análise foi realizada em um espectrômetro de fluorescência de Raios-X modelo EDX-720, da marca Shimadzu.

5.6.3. Microscopia de força atômica (AFM)

A análise da morfologia dos CNC foi realizada em um microscópio de força atômica da marca Shimadzu, modelo SPM 9600. As imagens foram recordadas no modo intermitente utilizando pontas de silício com raio de curvatura inferior a 10nm. Para a caracterização uma suspensão de CNC diluída na concentração de 0,002% foi preparada e, em seguida, uma gota dessa suspensão foi depositada sobre uma superfície de mica recém clivada, seguida da secagem à temperatura ambiente em dessecador com sílica.

5.6.4. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) nos filmes foi realizada em um espectrômetro da marca Shimadzu, modelo Irapinity-1, no modo de transmissão. As amostras foram analisadas operando na região entre 400 e 4000 cm^{-1} , com 32 varreduras e resolução de 2 cm^{-1} . Para a análise de FTIR dos nanocompósitos, os filmes obtidos foram imersos em nitrogênio líquido e macerados em almofariz de ágata até ficarem na forma de pó. As amostras, em forma de pó, foram misturadas ao brometo de potássio (KBr) e prensadas à vácuo para obtenção de pastilha.

5.6.5. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise térmica dos nanocompósitos foi realizada por meio de Calorimetria Exploratória Diferencial em um equipamento Shimadzu DSC – 60. As amostras dos nanocompósitos, cerca de 7 mg, foram encapsuladas em cadinhos de alumínio e aquecidas em uma faixa de temperatura de 20 °C a 180 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e, mantidas a 180°C por 2 minutos e então, resfriadas até 30°C na mesma taxa. Na sequência, foram mantidas a 30°C por 2 minutos. Em seguida, as amostras foram resfriadas até 30 °C na mesma taxa, sendo mantidas a 30 °C por 2 minutos, para serem aquecidas novamente até 180 °C a 10 °C/min. A análise foi realizada sob atmosfera de nitrogênio a uma taxa de fluxo de 50 mL/min.

5.6.6. Termogravimetria (TG e DTG)

A estabilidade térmica dos nanocompósitos foi avaliada através de um equipamento Shimadzu, modelo DTG 60H. Aproximadamente 11 mg de cada amostra foi aquecida em uma faixa de temperatura de 20 à 800 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min, em cadinho de alumina sob atmosfera de nitrogênio (fluxo de 50 mL/min).

5.6.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos nanocompósitos foi examinada por meio de microscópio eletrônico de varredura Tabletop Microscope da marca HITACHI, modelo TM 3000. Para a análise de MEV dos nanocompósitos, os filmes obtidos foram imersos em nitrogênio líquido e macerados em almofariz de ágata até ficarem na forma de pequenos pedaços. As amostras foram colocadas sob um suporte com fita de carbono e então analisadas com ampliações de 1000 e 2000 vezes.

5.6.8. Resistência à tração

O comportamento mecânico dos filmes em suas diferentes composições foi avaliado por meio de ensaios de resistência à tração. Os corpos de prova foram confeccionados na

forma de tiras de (60X10) mm, sendo ensaiados 5 corpos de prova de cada composição, de acordo com as diretrizes gerais da norma ASTM D 882. Antes da realização do ensaio, os corpos de prova foram armazenados em dessecador por no mínimo 48 horas. O ensaio foi realizado em um equipamento INSTRON 3365 com capacidade máxima de 5kN, com uma velocidade de carregamento de 5 mm/min e distância entre garras de 10 mm.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Caracterizações

6.1.1. Argila

6.1.1.1. Difração de raios-X (DRX)

A composição mineralógica da argila utilizada está apresentada no difratograma da Figura 10. Os picos característicos da argila montmorilonita foram encontrados em aproximadamente 6, 20, 22, 27° e um de menor intensidade em aproximadamente 36° (Ferreira, 2015).

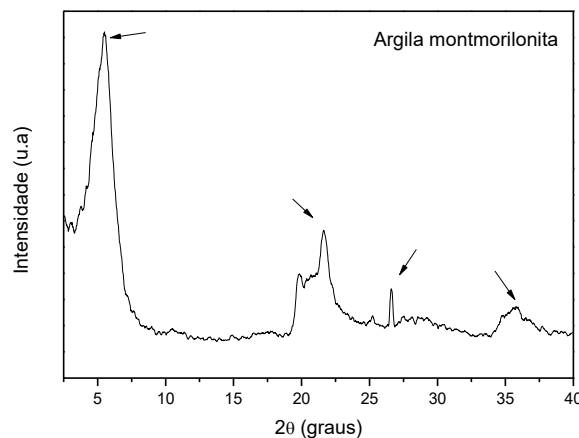


Figura 10 - Espectro de DRX da argila montmorilonita.

6.1.1.2. Fluorescência de raios-X (FRX)

A composição química, em forma de óxidos, da argila utilizada encontra-se na Tabela 4. Observa-se que a matéria-prima apresenta uma composição típica de argila bentonita, montmorilonita, com predominância de SiO_2 e Al_2O_3 e teores razoáveis de Fe_2O_3 . Em estudos realizados por Santos *et al.* (2017), utilizando argilas para cerâmica vermelha, também foi observada a presença de todos os óxidos presentes na argila estudada.

Tabela 4 - Composição química da argila em % de óxido

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	TiO_2	Na_2O	CaO	ZnO	K_2O	Outros óxidos	Total
70,57	15,07	9,64	2,23	1,12	0,64	0,24	0,16	0,08	0,24	100

6.1.1.3. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O espectro de FTIR da argila montmorilonita utilizada está mostrado na Figura 11. A partir da Figura 11 são observadas as bandas em torno de 3440 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} , correspondente às ligações O-H. Em torno de 2920 cm^{-1} encontra-se uma banda correspondente à ligação C-H. Em torno de 1130 e 1027 cm^{-1} são mostradas as bandas pertinentes ao estiramento das ligações Si-O. Além disso, em 920 cm^{-1} é apresentada a banda característica de ligação Al-OH. Os valores encontrados estão em concordância com a literatura (Santoso, 2017; Dean, 2008).

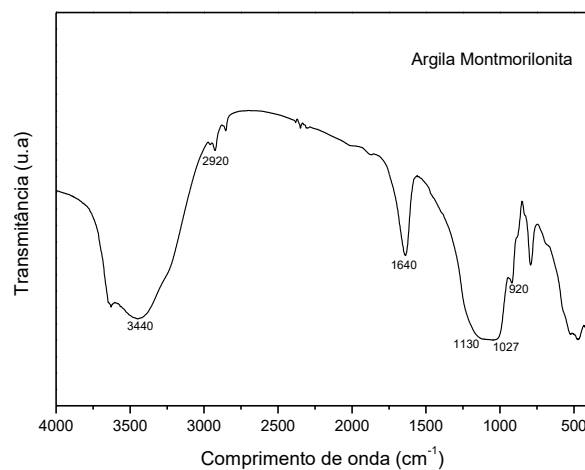


Figura 11 - Espectro de FTIR dos nanocristais da argila montmorilonita.

6.1.1.4. Termogravimetria (TG e DTG)

A Figura 12 apresenta as curvas de perda de massa (TG) com a respectiva derivada (DTG) da argila MMT. A partir das curvas observa-se que a argila apresenta dois estágios de decomposição, sendo o primeiro estágio entre 25 °C e 140 °C , com uma redução de aproximadamente 10% de massa. Essa redução pode ser proveniente de perda de água livre por volatilização, decomposição de matéria orgânica e impurezas presentes na argila. O segundo estágio de decomposição aparece entre 400 °C e 510 °C , provavelmente devido à remoção da água estrutural da argila MMT, e corresponde à uma perda de massa de cerca de 2% (Shokuhi, R. & Ebrahimi, D., 2017).

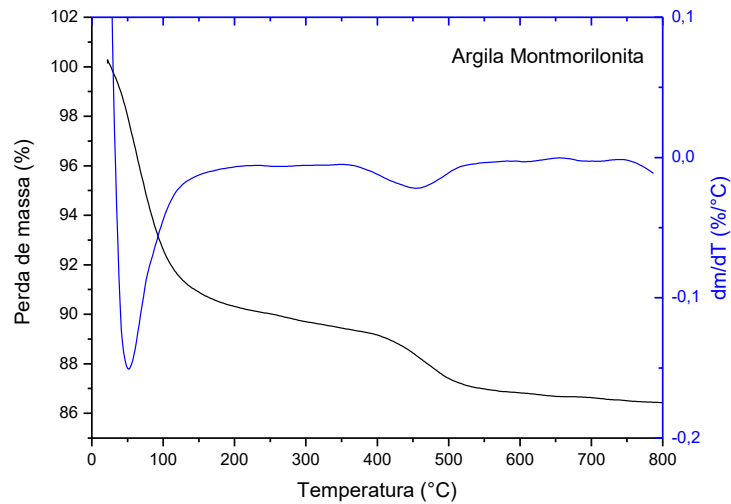


Figura 12 – Curva da análise termogravimétrica (Tg e DTg) da argila montmorilonita.

6.1.2. Nanocristais de celulose

6.1.2.1. Difração de raios-X (DRX)

O difratograma de raios-X apresentado na Figura 13 mostra os picos característicos dos CNC, em consolidação com a literatura (Popescu *et al.*, 2018; Figueiredo, 2017). Esses picos em aproximadamente 15, 17, 23 e 34,5° confirmam a natureza semicristalina dos CNC.

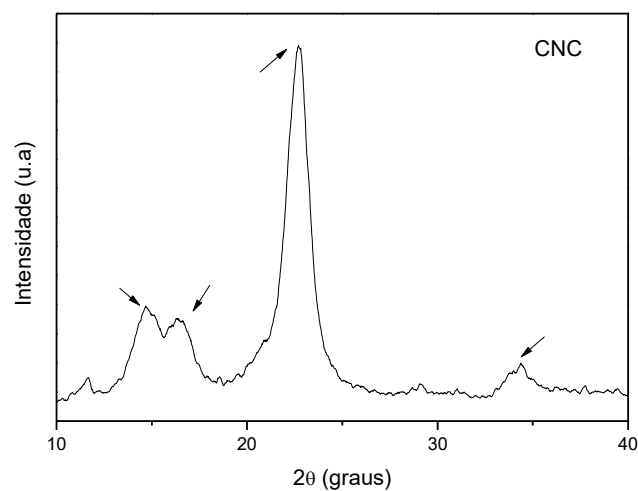


Figura 13 - Difratograma de raios-X dos nanocristais de celulose.

6.1.2.2. Microscopia de força atômica (AFM)

A Figura 14 apresenta a morfologia dos CNC obtida através da análise de microscopia de força atômica. Pode-se perceber uma morfologia característica de material celulósico em sua forma nanocristalina, no qual são apresentadas estruturas alongadas em forma de agulhas, com comprimento longitudinal maior que o diâmetro, o que resulta em uma alta razão de aspecto, conforme resultados apresentados na literatura (Gois *et al.*, 2019; Figueiredo, 2017).

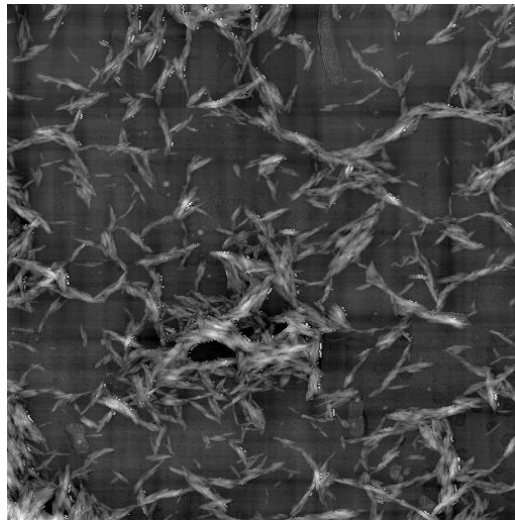


Figura 14 - Imagem dos CNC por Microscopia de força atômica (AFM)

6.1.2.3. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O espectro de FTIR contendo as bandas características dos nanocristais de celulose é mostrado na Figura 15. As bandas apresentadas em torno de 1028 e 1058 cm^{-1} são características das ligações C-O. Em torno de 1110 cm^{-1} é indicada a banda da ligação C-H de álcool. Em 1160 cm^{-1} é encontrada a banda pertinente ao estiramento da ligação C-O-H. As bandas em torno de 1643 cm^{-1} e 3340 cm^{-1} são correspondentes ao O-H absorvido e às ligações -O-H livres, respectivamente. Já as bandas em 1427 cm^{-1} e 2908 cm^{-1} são pertinentes ao estiramento de ligações C-H e CH₂ da celulose cristalina (Figueiredo, 2017).

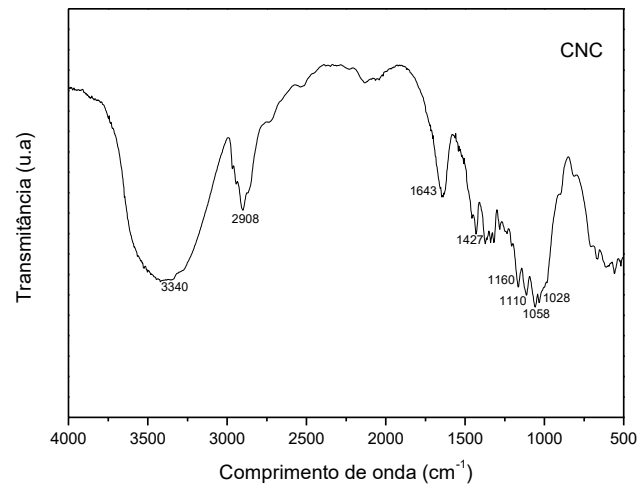


Figura 15- Espectro de FTIR dos nanocristais de celulose.

6.1.2.4. Termogravimetria (TG e DTG)

A curva de perda de massa (TG) com a respectiva derivada (DTG) para os nanocristais de celulose é apresentada na Figura 16. O primeiro estágio de degradação na faixa de 25 °C até 120 °C é característico da perda de água por evaporação e possíveis compostos de baixa massa molar. O segundo estágio de degradação, na faixa de 200 °C a 400 °C, é associado à decomposição da celulose. O terceiro e último estágio, acima de 450 °C, é devido à formação de cinzas e compostos com cadeia degradada (Figueiredo, 2017; Pereira, *et al.*, 2014).

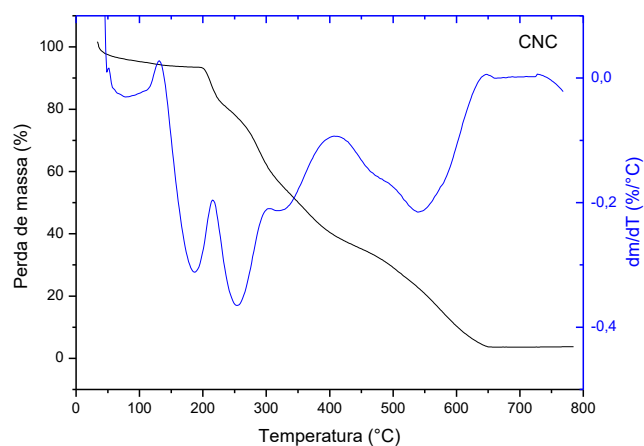


Figura 16 – Curvas da análise termogravimétrica (Tg e DTg) dos nanocristais de celulose.

6.1.3. Caracterizações dos nanocompósitos de PVOH/CNC/MMT.

6.1.3.1. Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X dos nanocompósitos obtidos são apresentados na Figura 17. Através dos difratogramas, pode-se observar que a argila montmorilonita apresenta um pico cristalino em $2\theta = 6,5^\circ$ indicando um espaçamento basal de 1,51nm . No entanto, para a amostra PVOH/CNC/MMT0 esse pico não existe devido à ausência de MMT na sua composição. A adição de argila MMT nos nanocompósitos provocou um deslocamento desse pico cristalino para valores menores de 2θ , sendo localizado em $2\theta = 5,9^\circ$, indicando um espaçamento basal de 3,05nm para as amostras com 10%, 20%, 30% e 40% m/m. O aumento do espaçamento basal entre as camadas de argila nos nanocompósitos, em comparação com a MMT pura, indica que as cadeias poliméricas e as camadas das argila intercalaram-se sendo obtida então estrutura intercalada e esfoliada (Shokuhi & Ebrahimi, 2017; Liu, 2014). Esse comportamento de intercalação e exfoliação é facilitado devido à forte interação entre os grupos hidroxilas no PVOH e CNC com os íons superficiais da argila (Spoljaric *et al.*, 2014).

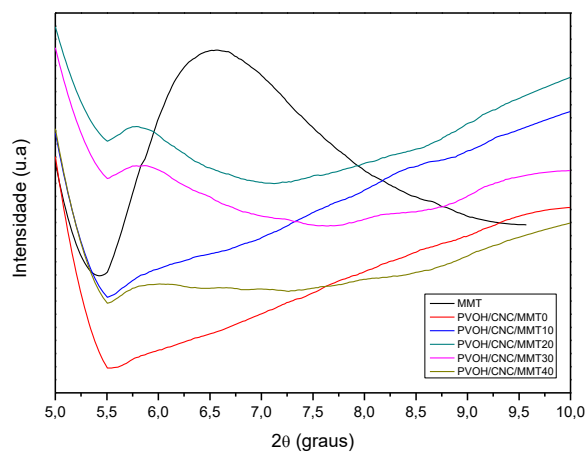


Figura 17 - Difratograma de raios-X dos nanocompósitos obtidos.

6.1.3.2. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O espectro de FTIR do PVOH é mostrado na Figura 18. Observa-se, em torno de 3400 cm^{-1} , banda correspondente à vibração de ligações O-H livre. Em torno de 2937 e 1420 cm^{-1}

apresentam-se as bandas pertinentes ao estiramento e vibração das ligações C-H. A banda em 1730 cm^{-1} corresponde aos grupos acetatos residuais, presentes no PVOH em sua forma parcialmente hidrolisada. A ligação O-H da água é observada em 1640 cm^{-1} . Apresenta-se também a banda em torno de 1040 cm^{-1} que é característica do estiramento da ligação C-O em C-O-C (Majdzadeh-Ardakani & Nazari, 2010; Dean *et al.*, 2008).

Na Figura 19 são apresentados os espectros de FTIR dos filmes nanocompósitos. No geral, nota-se a presença da banda característica das ligações livres O-H, em torno de 3400 cm^{-1} , para todas as amostras, e esse comprimento de onda é sutilmente deslocado para valores menores com o aumento do teor de argila. A pequena redução nos comprimentos de onda apresentados por essa banda pode ser um indicativo da formação de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas presentes no PVOH e na argila (Spoljaric *et al.*, 2014). As bandas que apresentam baixa intensidade em torno de 2930 cm^{-1} , bem como as apresentadas em torno de 1040 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} são características das ligações presentes no PVOH (Figura 18), no CNC (Figura 15) e também, na montmorilonita (Figura 12). Já as bandas apresentadas em torno de 1400 cm^{-1} , mais acentuada na composição sem a adição de argila, são características do estiramento das ligações CH_2 da celulose. Todas as amostras também apresentaram a banda em torno de 1640 cm^{-1} , pertinente à ligação O-H da água (Majdzadeh-Ardakani & Nazari, 2010; Dean, *et al.*, 2008).

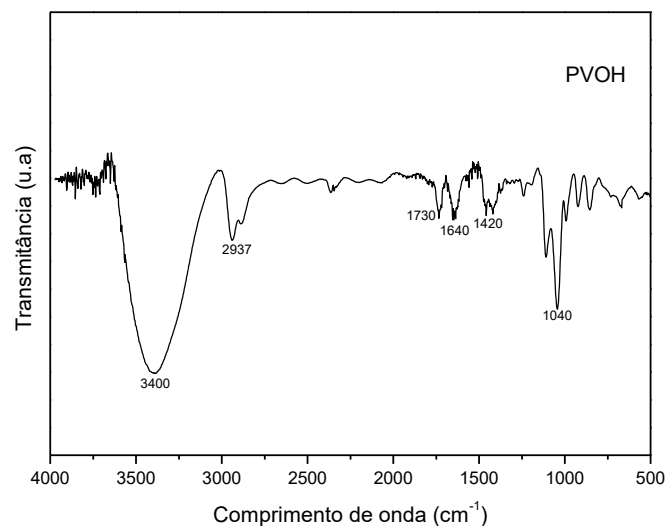


Figura 18 - Espectros de FTIR do PVOH utilizado.

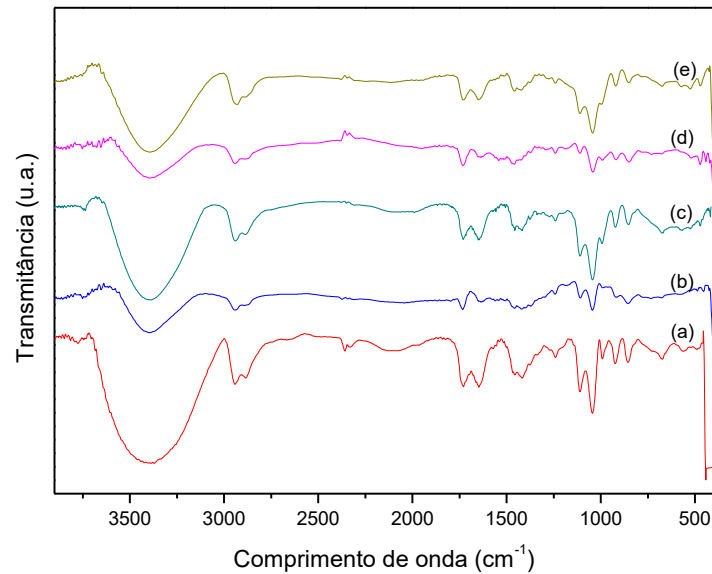


Figura 19 - Espectros de FTIR dos nanocompósitos (a) PVOH/CNC/MMT0, (b) PVOH/CNC/MMT10, (c) PVOH/CNC/MMT20, (d) PVOH/CNC/MMT30 e (e) PVOH/CNC/MMT40.

6.1.3.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas de calorimetria exploratória diferencial dos nanocompósitos estudados são mostradas nas Figura 20 (segundo aquecimento) e Figura 21 (primeiro resfriamento). Na Tabela 5 são apresentados os valores de temperatura de pico de fusão, temperatura inicial da fusão (T_{onset}) e temperatura final da fusão (T_{endset}), obtidos durante o segundo aquecimento, bem como a temperatura de cristalização obtida durante o resfriamento dos nanocompósitos. Analisando a Figura 20, nota-se que a incorporação de argila (MMT) na matriz polimérica pode ter limitado a cristalização da matriz, ocasionando um deslocamento da T_m dos nanocompósitos para temperaturas mais baixas, ou mesmo inibindo a cristalização das amostras com 30% m/m e 40% m/m de argila (Tabela 4). Nota-se que a adição de 10% m/m de argila MMT na matriz de PVOH com CNC provocou uma diminuição da temperatura do pico de fusão em 4 °C, em comparação com as duas amostras sem a presença de argila (PVOH e PVOH/CNC/MMT0). Para a amostra com o teor de 20% m/m de argila MMT, a temperatura do pico de fusão sofreu novamente uma diminuição de 10 °C. Além disso, a partir da Figura 21 e da Tabela 4, foi observado que a adição de 30% m/m e 40% m/m de argila MMT no nanocompósito resultou no desaparecimento da T_c durante o

resfriamento. Esse comportamento indica que a incorporação de argila (MMT), em teores maiores que 30%, pode ter inibido a cristalização do PVOH e conduzido à formação de domínios cristalinos com arranjos lamelares desorganizados, devido ao volume dos grupos SiOH da argila. Logo, conclui-se que a argila não atua como agente de nucleação heterogênea para os nanocompósitos de PVOH (Silva *et al.*, 2015). Este mesmo comportamento foi apresentado por Raheel *et al.* (2015), no qual a cristalização do PVOH foi bloqueada devido a presença de MMT. De acordo com Li *et al.* (2015), a forte interação entre PVOH e MMT podem restringir o rearranjo das macromoléculas de PVOH na rede cristalina e limitar a cristalização do PVOH.

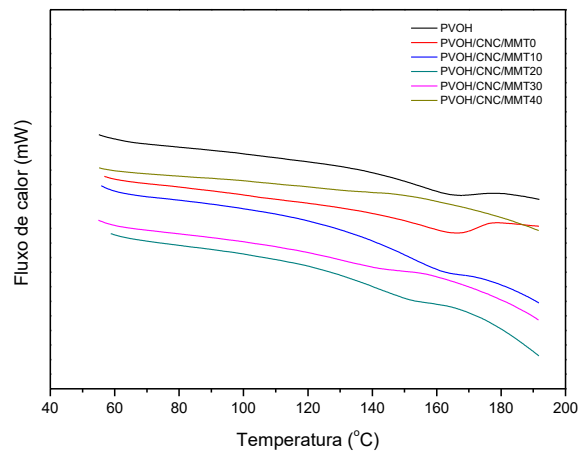


Figura 20 - Curvas de DSC dos nanocompósitos obtidos (segundo aquecimento).

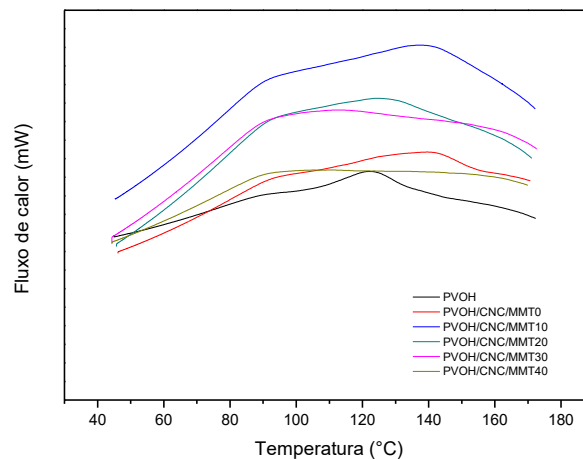


Figura 21 - Curvas de DSC dos nanocompósitos obtidos (primeiro resfriamento).

Tabela 5 - Valores de temperatura dos picos e T_{onset} de fusão para os nanocompósitos de PVOH/CNC/MMT.

Amostra	Segundo aquecimento			Primeiro resfriamento
	Temp. de pico de fusão (°C)	T_{onset} de pico de fusão (°C)	T_{endset} de pico de fusão (°C)	Temp. de pico de cristalização (°C)
PVOH	166	144	178	123
PVOH/CNC/MMT0	166	140	178	138
PVOH/CNC/MMT10	162	140	172	138
PVOH/CNC/MMT20	152	130	161	127
PVOH/CNC/MMT30	-	-	-	-
PVOH/CNC/MMT40	-	-	-	-

6.1.3.4. Termogravimetria (TG e DTG)

Os nanocompósitos foram avaliados por termogravimetria para evidenciar o comportamento de degradação e o efeito do aumento do teor de argila montmorilonita na estabilidade térmica. A Figura 22 apresenta as curvas de perda de massa (TG) com as respectivas derivadas (DTG), separadamente, para cada nanocompósito estudado. Os picos de temperaturas de degradação (T_d), obtidos a partir das curvas de derivada, estão sumarizados na Tabela 6.

Observa-se pelos gráficos da Figura 22 que todos os nanocompósitos apresentam uma tendência de degradação similar, com várias etapas de degradação. A primeira perda de massa foi observada em temperaturas abaixo de 100°C, onde observou-se uma redução da massa em torno de 10% para todas as amostras. Essa perda de massa pode ser atribuída à perda de umidade residual logo após o início do aquecimento.

A segunda perda de massa ocorreu na faixa entre 140°C a 260°C com T_d em 214,9°C, para a amostra sem a presença de argila MMT, e na faixa de 150°C e 250°C com T_d em valores variando entre 204°C e 213°C, para as amostras com as diferentes concentrações de argila MMT, e deve-se à degradação térmica do PVOH (Spoljarick, *et al.*, 2014). Além disso, nota-se que entre todos os eventos observados no termograma essa foi a maior perda de massa, cerca de 35% para a amostra sem argila e 34, 24, 29 e 28 % para as amostras com 10, 20, 30 e 40% m/m de argila, respectivamente.

A terceira perda de massa que ocorreu na faixa entre 270°C a 380°C apresenta Td em 324,7°C, para a amostra sem a presença de argila MMT, e na faixa entre 270°C a 360° com valores de Td variando entre 287,2°C a 318,1°C, para as amostras com as diferentes concentrações de argila MMT. Essa perda de massa está associada à decomposição da celulose (Figueiredo, 2017).

A quarta perda de massa, também apresentada por todas as amostras, que ocorreu na faixa entre 400 e 500°C, possivelmente, é pertinente à última etapa de degradação do PVOH, correspondente à cisão das cadeias e decomposição (Spoljaric *et al.*, 2014).

Perdas de massa acima de 500°C podem ser atribuídas à ruptura de resíduos carbonáceos com baixa massa molar (Barros, 2017). A presença de argila suprimiu esse estágio perda de massa para as amostras com 10, 30 e 40 %m/m de argila MMT.

É possível observar também que a argila permaneceu estável em todo o intervalo de degradação avaliado.

Através dos dados da Tabela 6, observa-se que somente a amostra sem argila MMT apresentou degradação próxima da totalidade, com apenas 2,5% de massa remanescente a 800 °C.

Comparando as amostras com 10, 20, 30 e 40% m/m de argila MMT, percebe-se que com o aumento do teor de argila MMT o resíduo remanescente tornou-se maior, apresentando um máximo na composição com 40% m/m de argila. Entre os nanocompósitos, o teor de argila influenciou distintamente nos diferentes estágios de decomposição. A incorporação de argila resultou em maior estabilidade térmica que o nanocompósito PVOH/CNC/MMT0 no 1º estágio de decomposição para as amostras com 10, 20 e 30% m/m de argila e no 4º estágio de decomposição para todas as composições, no entanto, no 2º e 3º estágios de decomposição, a estabilidade térmica do nanocompósito foi reduzida em relação ao nanocompósito PVOH/CNC sem argila.

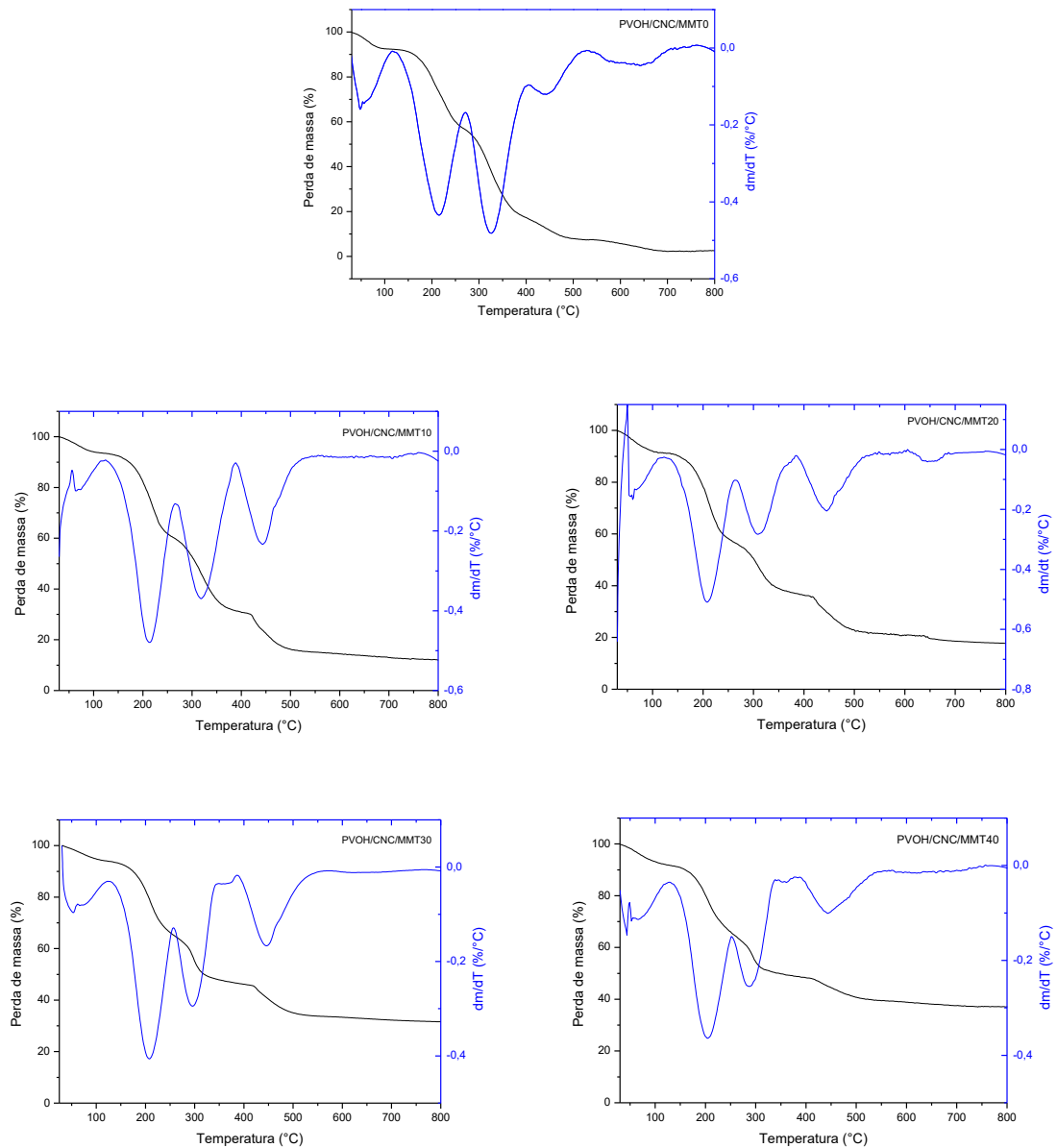


Figura 22 – Curvas da análise termogravimétrica (Tg) de cada nanocompósito obtido e suas respectivas derivadas.

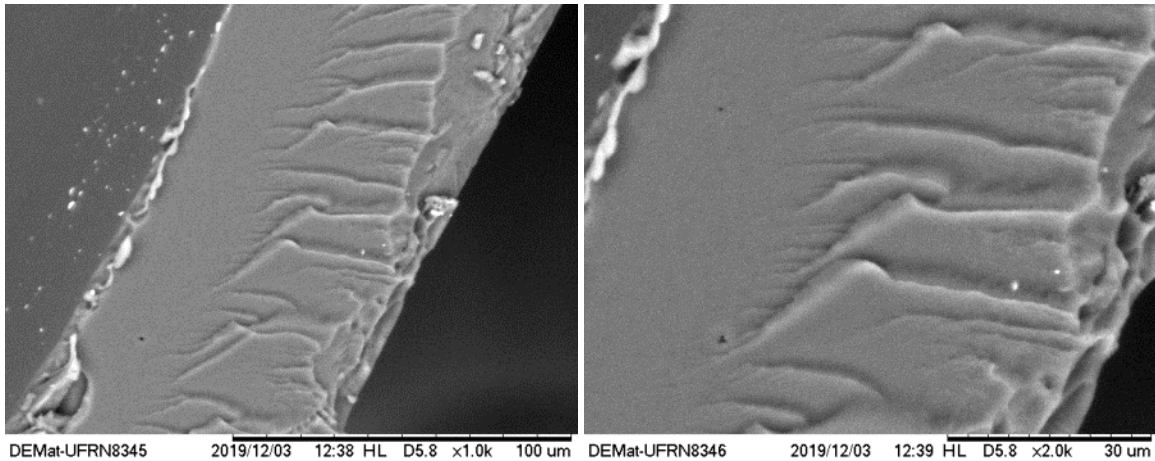
Tabela 6 – Dados dos picos de DTG da degradação térmica dos nanocompósitos obtidos.

Amostra	1ª Td (°C)	2ª Td (°C)	3ª Td (°C)	4ª Td (°C)	5ª Td (°C)	Resíduo a 800°C (% massa)
PVOH/CNC/MMT0	46,7	214,9	324,7	438,8	641	2
PVOH/CNC/MMT10	65	212,8	318,1	444,9	-	11
PVOH/CNC/MMT20	61,2	208,4	308,6	445	650	18
PVOH/CNC/MMT30	52,8	207,6	295,7	445,1	-	31
PVOH/CNC/MMT40	42,8	204,8	287,2	444,6	-	37

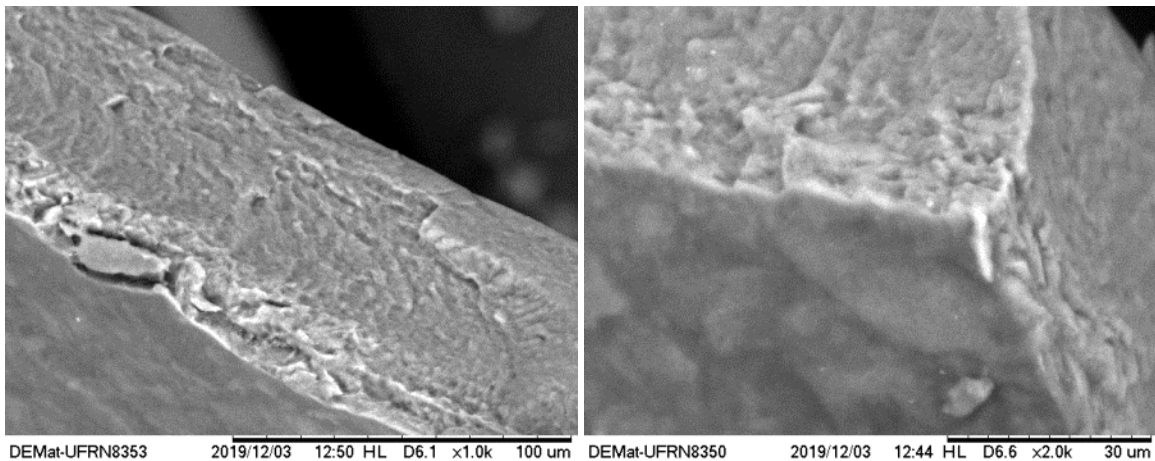
6.1.3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 23 apresenta a morfologia da seção transversal dos filmes nanocompósitos. A Figura 23 (a) apresenta uma morfologia com estrutura lisa, assemelhando-se a encontrada no PVOH puro (Paralíkar, 2008). Com a inserção de argila MMT na matriz polimérica, Figura 23 (b), a estrutura torna-se rugosa possivelmente devido à interação entre CNC e MMT na matriz. Essa característica na estrutura torna-se mais acentuada com o aumento do teor de argila MMT, como observado nas Figuras 23 (c), (d) e (e). Além disso, os nanocompósitos com argila apresentam uma estrutura intercalada e esfoliada, pois observa-se uma morfologia de camadas empilhadas dispersas aleatoriamente na matriz polimérica, cujas camadas com estrutura lamelar aumentaram com o aumento do teor de argila MMT e as plaquetas tornaram-se mais finas e mais paralelas à superfície do filme (Figuras 23c-e).

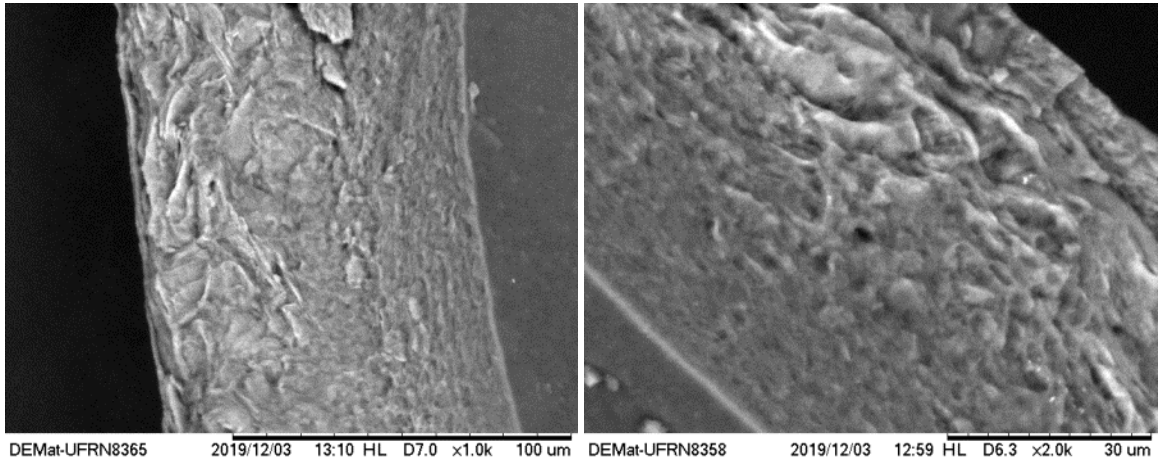
(a)



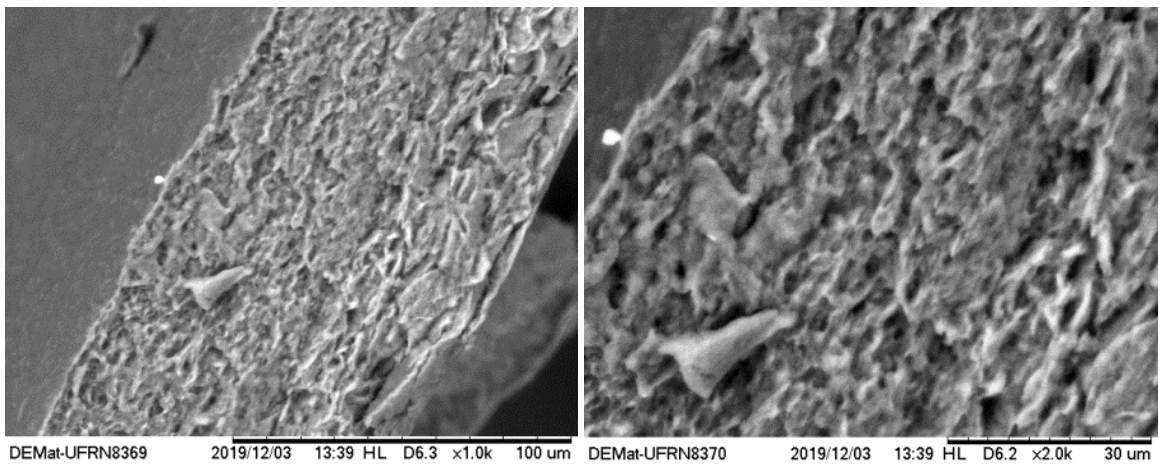
(b)



(c)



(d)



(e)

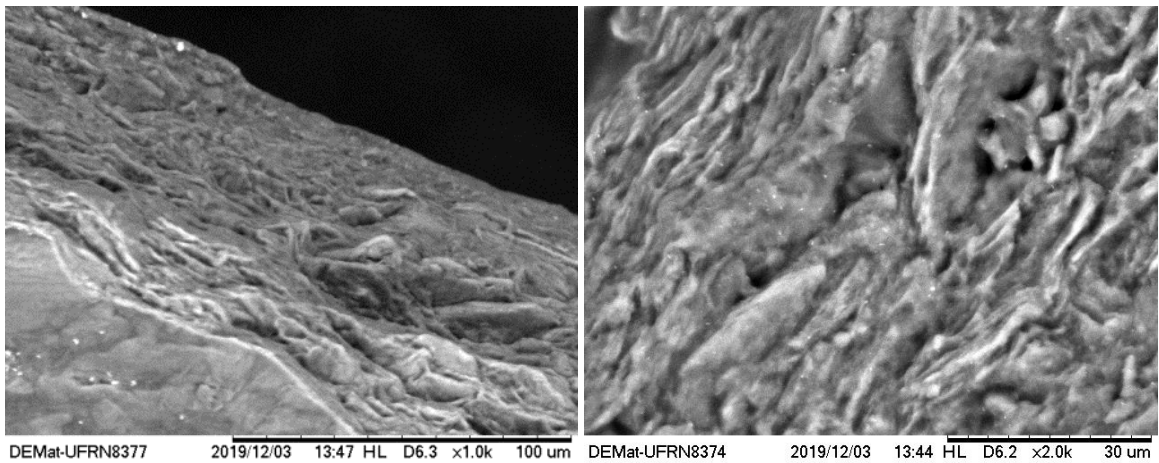


Figura 23 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos nanocompósito: (a) PVOH/CNC/MMT0, (b) PVOH/CNC/MMT10, (c) PVOH/CNC/MMT20, (d) PVOH/CNC/MMT30 e (e) PVOH/CNC/MMT40, com ampliações de 1.000 e 2.000 X.

6.1.3.6. Ensaio de resistência à tração dos nanocompósitos

As propriedades mecânicas para os nanocompósitos obtidos foram analisadas através do ensaio de tração. A Figura 24 representa os resultados de resistência à tração, módulo de Young e alongamento na ruptura, respectivamente, dos filmes nanocompósitos com argila MMT estudados.

A partir da Figura 24 observa-se que inicialmente com a adição de 10%*m/m* de MMT a resistência à tração diminuiu. No entanto, a resistência à tração foi deslocada para valores próximos ou mais elevados que os da matriz polimérica pura, quando da adição de 20, 30 e 40%*m/m* de MMT, apresentando valores de 4,3MPa, 5,20MPa e 5,5MPa respectivamente. Esse comportamento sugere que as partículas de argila MMT tendem a conectar-se eficientemente à estrutura do PVOH juntamente com as partículas de CNC presentes (Tee *et al.*, 2013).

O módulo de elasticidade acompanhou o comportamento apresentado pela propriedade de resistência à tração, aumentando com a elevação do teor de argila MMT presente. A amostra com 10% de MMT apresentou módulo com valores de 38 MPa. Quando a concentração de MMT foi de 20%, esse valor subiu para 76 MPa e, para 30% e 40% de MMT, o aumento foi ainda mais acentuado, saltando para 97 e 110 MPa, respectivamente. Esse resultado sugere que a argila MMT, juntamente como o CNC, possui habilidade de reforço para a matriz de PVOH, como proposto por Spoljaric *et al.* (2014).

O alongamento na ruptura das amostras diminuiu significativamente com a adição de argila MMT, esse decréscimo da flexibilidade de filmes à base de PVOH com a adição de MMT foi também observado por Spoljaric *et al.* (2014). Esse comportamento pode ser devido à interação entre as partículas de argila e do PVOH juntamente com o CNC restringindo então a movimentação e flexibilidade da cadeia polimérica. No entanto, os valores de alongamento na ruptura permaneceram acima de 10% mesmo para as amostras com 40% *m/m* de argila, diferente de valores encontrados na literatura que foram na ordem de aproximadamente 4% (Cui *et al.*, 2016; Spoljaric *et al.*, 2014). Esse comportamento deve-se à utilização do glicerol e do seu efeito plastificante na matriz polimérica conferindo certa flexibilidade aos filmes.

Os resultados de propriedades mecânicas apresentados estão em acordo com os obtidos por MEV e FTIR, de filmes com estrutura lamelar intercalada e esfoliada sem aglomerados, no qual os três componentes interagem entre si, proporcionando então um efeito sinérgico de reforço por meio dos CNC e da argila MMT, conduzindo a um aumento da resistência mecânica.

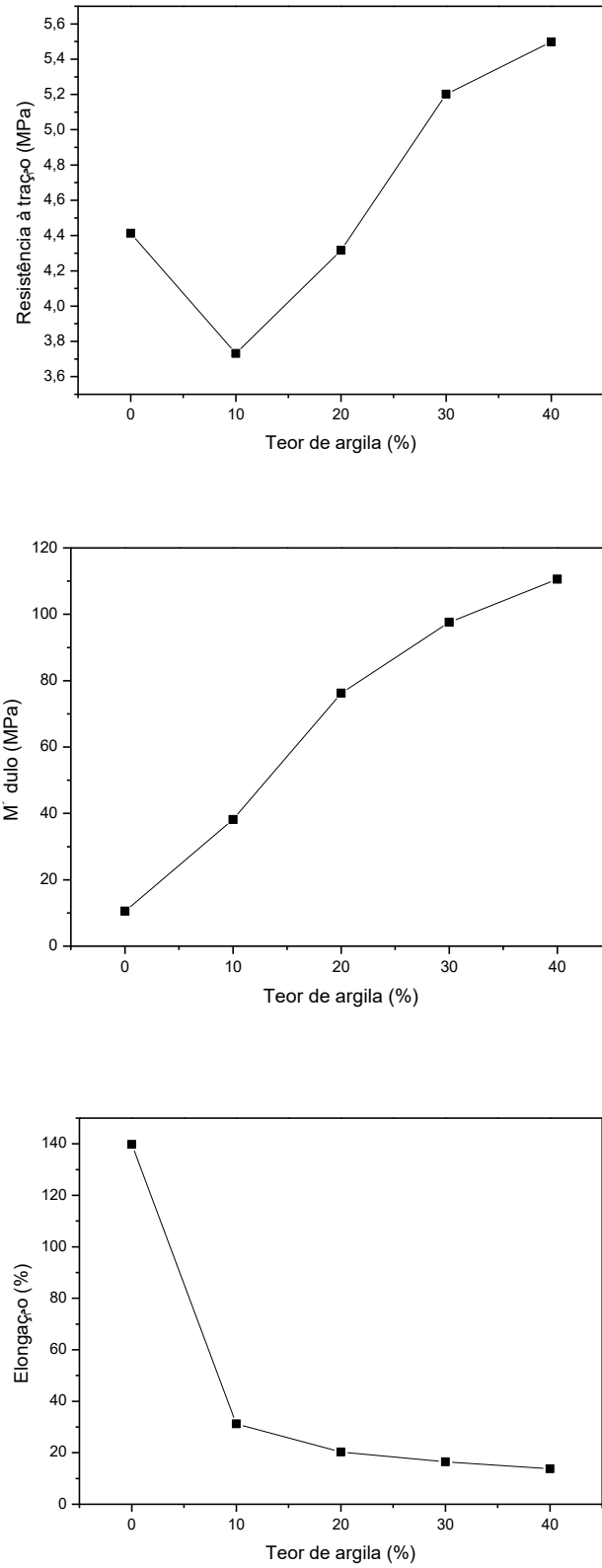


Figura 24 – Gráficos dos resultados do ensaio de tração para os nanocompósitos PVOH/CNC/MMT0, PVOH/CNC/MMT10, PVOH/CNC/MMT20, PVOH/CNC/MMT30 e PVOH/CNC/MMT40.

7. CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados conclui-se que ocorreu interação da argila MMT com a matriz de PVOH com CNC mesmo em baixas concentrações. Provavelmente, por meio de interações entre os grupos polares presentes dos constituintes do nanocompósito, resultando em uma morfologia de estrutura intercalada e esfoliada como comprovado por DRX.

A adição e aumento do teor de argila nos nanocompósitos não teve influência significativa nos eventos de degradação térmica em relação ao nanocompósito sem argila, apresentando aumento da estabilidade térmica em dois estágios da decomposição. O aumento do teor de argila reduziu a capacidade de cristalização do nanocompósito, a redução da fração de PVOH inibiu a detecção do pico de fusão pela técnica de DSC.

A partir de 20% m/m de argila MMT, as propriedades mecânicas (resistência à tração e módulo de elasticidade) foram melhoradas com a adição de argila. Por outro lado, a alongação dos filmes foi reduzida, mas os filmes mantiveram certa elasticidade, mantendo um alongamento na ruptura superior a 10% mesmo com 40% de argila.

Filmes produzidos com a combinação de PVOH, glicerol, CNC e argila MMT podem ser uma alternativa para a produção de filmes biodegradáveis, estáveis termicamente e com propriedades mecânicas superiores ao nanocompósito de PVOH/NCC sem argila.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo das propriedades de barreira dos filmes obtidos.
- Modificação de argila utilizada para estudo de atividade antimicrobiana.
- Análise de MEV/FEG da superfície de fratura dos nanocompósitos.

9. REFERÊNCIAS

- ALI, N. A.; HUSEEN, S. I.; JAFFER, H. I. Barrier, mechanical and thermal of polyvinyl alcohol/microcrystalline cellulose composites in packaging application. *American Journal of Physics and Applications*, v. 5, nº 4, pp. 46-51, 2017.
- ANADÃO, P.; WIEBECK, H.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Panorama da pesquisa acadêmica brasileira em nanocompósitos polímero/argila e tendências para o futuro. *Polímeros*, v. 21, nº 5, pp. 443-452, 2011.
- ANIRUDHAN, T. S.; DEEPA, J. R.; BINUSREEJAYAN. Synthesis and characterization of multi-carboxyl-functionalized nanocellulose/nanobentonite composite for the adsorption of uranium(IV) from aqueous solutions: kinetic and equilibrium profiles. *Chemical Engineering Journal*, v. 273, pp. 390-400, 2015.
- AZEREDO, H. M. C. D. Nanocomposites for food packaging applications. *Food Research International*, v. 42, pp. 1240-1253, 2009.
- BARROS, L. P. R. C. obtenção de nanocelulose por hidrólise ácida e enzimática de fibras de algodão de resíduo de tecido tingindo com corante índigo. Tese de doutorado. Engenharia Mecânica, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- BORSCHIVER, S. *et al.* Patenteamento em nanotecnologia: estudo do setor de materiais poliméricos nanoestruturados. *Revista Polímeros*, v.15, pp. 255-258, 2005.
- CALDEIRA, Mariana S. Produção de nanocompósito utilizando diferentes fontes de celulose como reforço. Dissertação (Mestrado em Energia na Agricultura). Faculdade de Ciências Agronômicas. Botucatu. SP. 2013.
- CALLISTER, W. D. *Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais: uma abordagem integrada*. Editora LTC, Rio de Janeiro, 2006.
- CHEN, B. Polymer-Clay nanocomposites: an overview with emphasis on interaction mechanisms. *British Ceramic Transactions*, v. 103, nº 06, pp. 241-242, 2004.
- CHING, Y. C.; RAHMAN, A.; CHING, K. Y.; SUKIMAN, N. L.; CHUAH, C. H. Preparation and characterization of polyvinyl alcohol-based composite reinforced with nanocellulose and nanosilica. *Bioresources*, v. 10, nº 2, pp. 3364-3377, 2015.
- CHO, M.; PARK, B. Tensile and thermal properties of nanocellulose-reinforced poly(vinyl alcohol) nanocomposites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 17, pp. 36-40, 2011.
- COELHO, C. P. D. Obtenção e caracterização de nanocompósitos de poliestireno e argilas esmectitas. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Metalúrgica). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008.

CUI, J.; WANG, H.; XIN, L.; ZHAO, S.; YAN, Y.; LIU, G. High-performance poly(vinyl alcohol) nanocomposites filled with individual montmorillonite nanolayers. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, v. 55, n°7, pp. 693-707, 2016.

DEAN, K. M.; DO, M. D.; PETINAKIS, E.; YU, L. Key interactions in biodegradable thermoplastic starch/ poly (vinyl alcohol)/montmorillonite micro and nanocomposites. *Composites science and technology*, v. 68, pp. 1453 – 1462, 2008.

DELHOM, C. D.; WHITE-GHORAHO, L. A.; PANG, S.S. Development and characterization of cellulose/clay nanocomposites. *Composites: Part B*, v. 41, pp. 475-481, 2010.

DONG, X. M.; REVOL, J. F.; GRAY, D. G. Effect of microcrystalline preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. *Cellulose*, v. 5, pp. 19-32, 1998.

DUFRESNE, A. Nanocellulose: a new age less bionanomaterial. *Materials Today*, v. 16, n 6, pp. 220-227, 2013.

FARAHANI, M.; BEDANE, A. H.; PAN, Y.; XIAO, H.; EIC, M.; CHIBANTE, F. Cellulose /nanoclay composite films with high water vapor resistance and mechanical strength. *Springer Science*, v. 22, pp. 39941-3953, 2015.

FERREIRA, E. P. C. Tratamento de argila montmorilonítica para a produção de nanocompósitos poliméricos com retardo de propagação de chama. Tese de doutorado. Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2015.

FIGUEIREDO, L. R. F. Propriedades adesivas de polímeros biodegradáveis derivados do glicerol com adição de nanowhiskers de celulose. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2017.

GAUME, J.; RIVATON, A.; THÉRIAS, S.; GARDETTE, J. Influence of nanoclays on the photochemical behavior of polyvinyl alcohol. *Polymer Degradation and Stability*, v. 97, pp. 488-495, 2012.

GIANNAKAS, A.; VLACHA, M.; SALMAS, C.; LEONTIOU, A.; KATAPODI, P.; STAMATIS, H.; BARKOULA, N.; LADAVOS, A. Preparation, characterization, mechanical, barrier and antimicrobial properties of chitosan/PVOH/clay nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, v. 140, pp. 403-415, 2016.

GOIS, G. S.; NEPOMUCENO, N. C.; FRANÇA, C. H. A.; ALMEIDA, Y, M. B.; HERNANDÉZ, E. P.; OLIVEIRA, J. E.; OLIVEIRA, M. P.; MEDEIROS, E. S.; SANTOS, A. S. F. Influence of morphology and dispersion stability of CNC modified with ethylene oxide derivatives on mechanical properties of PLA- Based nanocomposites. *Polymer composites*, 2019.

GONZALEZ, J. S.; LUDUENA, L. N.; PONCE, A.; ALVAREZ, V. A. Poly(vinyl alcohol) / cellulose nanowhiskers nanocomposites hydrogels for potential wound dressings. *Materials Science and Engineering C*, v. 34, pp. 54-61, 2014.

HAO, X. Y. Dynamic mechanical properties of *whiskers* composites at high strain rates. *Polymer*, v. 42, n 10. pp. 3528-3534. 2005.

IP, K. H.; STUART, B. H.; THOMAS, P. S. RAY, A. Characterisation of poly(vinyl alcohol) - montmorillonite composites with high clay contents. *Polymer Testing*, v. 30, pp. 732-736, 2011.

JAHAN, Z.; NIAZI, M. B.; GREGERSEN, O. W. Mechanical thermal and swelling properties of cellulose nanocrystals/PVA nanocomposites membranes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 57, pp. 113-124, 2018.

JASMANI, L.; ADNAN, S. Preparation and characterization of nanocrystalline cellulose from Acacia mangium and its reinforcement potential. *Carbohydrate Polymers*, v. 161, pp. 166–171, 2017.

JULKAPLI, N. M.; BAGHERI, S. Progress on nanocrystalline cellulose biocomposites. *Reactive and Functional Polymers*, v.112, pp. 9-21, 2017.

KHALIL, H. P. S. A.; DAVOUDPOUR, Y.; ISLAM, M. N.; MUSTAPHA, A.; SUDESH, K.; DUNGANI, R.; JAWAID, M. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. *Carbohydrate Polymers*, v. 99, pp. 649-665, 2014.

KOCHUMALAYIL, J.J.; BERGENSTRAHLE-WOHLERT, M.; UTSEL, S.; WAGBERG, L.; ZHOU, Q.; BERGLUND, L. A. Bioinspired and highly oriented Clay nanocomposites with a xyloglucan biopolymer matrix: Extending the range of mechanical and barrier properties. *Biomacromolecules*, v. 14, pp. 84-91, 2013.

LI, W.; YUE, J.; LIU, S. Preparation of nanocrystalline cellulose via ultrasound and its reinforcement capability for poly(vinyl alcohol) composites. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 19, pp. 479-485, 2012.

LI, Y.; TIAN, H.; JIA, Q.; NIU, P.; XIANG, A.; LIU, D.; QIN, Y. Development of polyvinyl alcohol/intercalated MMT composite foams fabricated by melt extrusion. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 2015.

LIU, G.; SONG, Y.; WANG, J.; ZHUANG, H. MA, L.; LI, C.; LIU, Y.; ZHANG, J. Effects of nanoclay type on the physical and antimicrobial properties of PVOH-based nanocomposites films. *LWT – Food Science and Technology*, v.57, pp. 562-568, 2014.

MAJDADEH-ARDAKANI, K.; NAZARI, B. Improving the mechanical properties of thermoplastic starch/poly(vinyl alcohol) clay nanocomposites. *Composites Science and Technology*, v. 70, pp. 1557-1563, 2010.

MARIANO, M.; KISS, N. E.; DUFRESNE, A. cellulose nanocrystals and related nanocomposites: review of some properties and challenges. *Journal of Polymers Science Part B: Polymers Physics*, v. 52, pp. 791-806, 2014.

MIAO, C.; HAMAD, W. Y. Cellulose reinforced polymer composites and nanocomposites: a critical review, v. 20, nº 5, pp. 2221-2262, 2013.

MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Review*, v. 40. pp. 3941-3994. 2011.

MORÁN, J. I.; ALAVAREZ, V. A.; CYRAS, V. P.; VÁZQUEZ, A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose*, v. 15, pp. 149 - 159, 2008.

NOSHIRVANI, N.; GHANBARZADEH, B.; FASIHI, H.; ALMASI, H. Starch-PVA nanocomposites film incorporated with cellulose nanocrystals and MMT: a comparative study. *International Journal Food and Engineering*, v.12, nº 1, pp. 37-48.

NOSHIRVANI, N.; HONG, W.; GHANBARZADEH, B.; FASIHI, H.; MONTAZAMANI, R. Study of cellulose nanocrystal doped starch-poly(vinyl alcohol) bionanocomposite films. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 107, pp. 2065-2074, 2018.

OKADA, A.; KAWASUMI, M.; USUKI, A.; KOJIMA, A.; KURAUCHI, T.; KAMIGAITO, O. Nylon 6-clay hybrid. *Materials Research Society Symposia Proceedings*, v. 171, pp. 45-50, 1990.

OLLIER, R.; PÉREZ, C. J.; ALVAREZ, V. Effect of relative humidity on mechanical properties of micro and nanocomposites of polyvinyl alcohol. *Procedia Materials Science*, v. 1, pp. 499-505, 2012.

OTHMAN, S. H. Bio-nanocomposite materials for food packaging applications: types of bopolymer and nano-sized filler. *Agriculture and Agricultural Science Procedia*, v. 2, pp. 296-303, 2014.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DIAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. *Cerâmica*, v. 54, PP. 213-226, 2008.

PANAITESCU, D. M.; FRONE, A. N.; GHIUREA, M.; SPATARU, C. I.; RADOVICI, C.; IORGA, M. D. Properties of polymer composites with cellulose nanofibrils. *Advances in Composites Materials – Ecodesign and Analysis*, 2011.

PARALIKAR, S. A.; SIMONSEN, J.; LOMBARDI, J. Poly(vinyl alcohol)/cellulose nanocrystal barrier membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 320, pp. 248–258, 2008.

PARANHOS, C. M.; DAHMOUCHE, K.; ZAIONCZ, S.; SOARES, B. G.; PESSAN, L. A. Relationships between nanostructure and thermomechanical properties in poly(vinyl alcohol)/montmorillonite nanocomposite with an entrapped polyelectrolyte. *Journal of Polymers Science Part B: Polymers Physics*, v. 46, pp. 2618-2629, 2008.

PEREIRA, A. L. S.; NASCIMENTO, D. M.; SOUZA, M. M.; MORAIS, J. P. S.; VASCONCELOS, N. F.;

FEITOSA, J. P. A.; BRÍGIDA, A. I. S.; ROSAC, M. F. Improvement of polyvinyl alcohol properties by adding nanocrystalline cellulose isolated from banana pseudostems. *Carbohydrate Polymers*, v. 112, PP. 165–172, 2014.

POPESCU, M. Structure and sorption properties of CNC reinforced PVC films. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 101, pp. 783-790, 2017.

POPESCU, M.; DOGARU, B.; GOANTA, M.; TIMPU, D. Structural and morphological evaluation of CNC reinforced PVA/starch biodegradable films. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 116, pp. 385-393, 2018.

RABELLO, M. S. *Aditivação de polímeros*, São Paulo. Editora: Artliber, 2000.

RABEMANOLONTSOA, H.; SAKA, S. Various pretreatments of lignocellulosics. *Bioresource Technology*, v.199, PP. 183-191, 2016.

RAHEEL, M.; YAO, K.; GONG, J.; CHEN, X.; LIU, D.; LIN, Y.; CUI, D.; SIDDIQ, M.; TANG, T. Poly(vinyl alcohol)/ GO-MMT nanocomposites: Preparations, structure and properties. *Chinese Journal of Polymer Science*, v. 33, nº 2, pp. 329-338, 2015.

RHIM, J. W.; PARK, H. M.; HA, C. S. Bio-nanocomposites for food packaging applications. *Progress in Polymer Science*, v. 28, pp. 1629-1652, 2013.

SANTOS, F. C. Nanocompósito de acetato de celulose com nanocelulose obtida a partir do bagaço de cana-de-açúcar. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2016.

SANTOS, P. D. S. *Ciência e tecnologia de argilas*. 2ª ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1992.

SANTOS, R. C.; SILVA, T. R.; NEVES, G. A.; MACEDO, R. S.; MENEZES, R. R.; SANTANA, L. N. L. Interação entre características de argilas e parâmetros de processamento sobre propriedades tecnológicas de corpos cerâmicos. *Cerâmica*, v. 63, pp. 361-368, 2017.

SANTOSO, S. P.; LAYSANDRA, L.; PUTRO, J. N.; LIE, J.; SOETAREDJO, F. E.; ISMADJI, S.; AYUCITRA, A.; JU, Y. H. Preparation of nanocrystalline cellulose-montmorillonite composite via thermal radiation for liquid-phase adsorption. *Journal of Molecular Liquids*, v. 233, pp. 29-37, 2017.

SCHOELER, M.N. Síntese de nanowhiskers de fibra de mandioca: formação de nanocompósito com álcool polivinílico. Dissertação de mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2016.

SILVA, D. J; ALMEIDA, M. L. O. Nanocristais de Celulose. 2009. *O Papel*. p. 36. 2009.

SILVA, J. R. M. B.; SANTOS, B. F. F.; LEITE, I. F. Efeito do teor de silicato em camadas na morfologia e propriedades térmicas de filmes de poli(álcool vinílico). *Anais do 13º Congresso Brasileiro de Polímeros*, Natal, RN, 2015.

SHOKUHI, R. A.; EBRAHIMI, D. Improving the mechanical performance and thermal stability of a PVA-clay nanocomposite by electron beam irradiation. *Mechanics of Composite Materials*, v. 53, nº 3, pp. 531-542, 2017.

SPOLJARIC, S.; SALMINEM, A.; LUONG, N. D.; LAHTINEM, P.; VARTAINEM, J.; TAMMENLIN, T.; SEPPALA, J. Nanofibrillated cellulose, poly(vinylalcohol), montmorillonite clay nanocomposites with superior barrier and thermos mechanical properties. *Polymer Composites*, v. 35, nº 6, pp. 1117-1131, 2014.

TAN, B. K.; CHING, Y. C.; POH, S. C.; ABDULLAH, L. C.; GAN, S. N. A review of natural fiber reinforced poly (vinyl alcohol) based composites: Application and opportunity. *Polymers*, v. 7, pp. 2205-2222, 2015.

TEE, T.; SIN, L. T.; GOBINATH, R.; BEE, S.; HUI, D.; RAHMAT, A. R.; KONG, I.; FANG, Q. Investigation of nano-size montmorillonite on enhancing polyvinyl alcohol-starch blends prepared via solution cast approach. *Composites: Part B*, v. 47, pp. 238 -247, 2013.

WANG, W.; ZHANG, H.; JIA, R.; DAI, Y.; DONG, H.; HOU, H.; GUO, Q. High performance extrusion blown starch/polyvinyl alcohol/cay nanocomposites films. *Food Hydrocolloids*, v. 79, pp. 534-543, 2018.

YAN, M. ; LI, S.; DONG, F.; HAN, S.; LI, J.; XING, L. Preparation of nanocrystalline cellulose from corncob acid-hydrolysis residue and its reinforcement capabilities on polyvinyl alcohol membranes. *Polymers & Polymers Composites*, v. 22, nº8, 2014.

YANG, Q.; WU, CN.; SAITO, T.; ISOGAI. Cellulose-clay layered nanocomposite film fabricated from aqueous cellulose/LiOH/uréia. *Carbohydrate polymers*. V. 100, pp. 179-184, 2015.

YOUSSEF, A. M.; EL-SAYED, S. M. Bionanocomposites materials for food packaging applications: composites and future outlook. *Carbohydrate Polymers*, v. 193, pp. 19-27, 2018.