



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
COORDENAÇÃO DO CURSO DE ENGENHARIA DE  
MATERIAIS**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**DESENVOLVIMENTO DE ADESIVOS À BASE DE POLÍMEROS DE  
GLICEROL REFORÇADOS COM NANOWHISKERS DE CELULOSE**

**NEYMARA CAVALCANTE NEPOMUCENO**

João Pessoa-PB

Novembro de 2016

**NEYMARA CAVALCANTE NEPOMUCENO**

**DESENVOLVIMENTO DE ADESIVOS À BASE DE  
POLÍMERO DE GLICEROL REFORÇADOS COM  
NANOWHISKERS DE CELULOSE**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado à Coordenação de Engenharia de  
Materiais, do Centro de Tecnologia da  
Universidade Federal da Paraíba, para  
apreciação da banca examinadora como parte  
dos requisitos para a obtenção do grau de  
Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Eliton Souto de Medeiros

João Pessoa-PB

2016

N441d Nepomuceno, Neymara Cavalcante.

Desenvolvimento de adesivos à base de polímeros de glicerol reforçados com nanowhiskers de celulose / Neymara Cavalcante Nepomuceno.- João Pessoa, 2016.

71f. : il.

Orientador: Eliton Souto de Medeiros

Trabalho de Conclusão de Curso - TCC (Graduação) - UFPB/CT

1. Engenharia de materiais. 2. Biodiesel. 3. Nanowhiskers de celulose. 4. Glicerol. 5. Adesivos verdes.

UFPB/BC

CDU: 620.1(043.2)

Parecer da Banda Examinadora de Defesa de Trabalho de Conclusão de  
Curso

**NEYMARA CAVALCANTE NEPOMUCENO**

**DESENVOLVIMENTO DE ADESIVOS A BASE DE POLIMEROS DE  
GLICEROL REFORÇADOS COM NANOWHISKERS DE CELULOSE**

Avaliado e aprovado em: 23/11/2016

Nota final: 9,9

Banca Examinadora:

Eliton Souto de Medeiros

Profa. Dr. Eliton Souto de Medeiros  
DEMAT/CT/UFPB – Orientador (a)

Amélia S. F. Santos

Profa. Dra. Amélia S. F. Santos  
DQ/CCEN/UFPB – Examinador Interno

Fabiana de B. Fim

Profa. Dra. Fabiana, de Carvalho Fim  
DEMAT/CT/UFPB – Examinador Interno

*“In time I realized he was right. I wasn’t doing the right thing, I was trying to copy exactly what I had learned and I think that happens in every craft in life, you’re young, you have a master, you want to emulate him do what he does, but as some point in life you have to turn around and say: ‘I have to find my own way, my own language.’”*

*Francis Mallman – Chef’s Table*

## DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho à todas as pessoas que passaram pela minha vida.  
Certamente não lembrei o nome de todos para sempre mas, à medida que escrevo  
estas linhas, me remeto as feições daquelas que foram mais especiais e que marcaram  
os momentos mais importantes dela.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao que definimos como sendo a “Causa Primeira de todas as coisas”, Deus.

Aos meus pais e meu irmão por me darem todo o apoio afetivo e financeiro, nesta minha caminhada. Em especial à minha mãe, que sempre acreditou que podíamos ir mais longe. Assim, com intuito de retribuir-lhes as injeções de vitalidade, dou o melhor dos meus passos constantemente, em sua homenagem.

A todo o apoio oferecido pelos meus familiares, Tio Gedeão (*in memorian*) e Tia Daguia, além das minhas primas Raquel e Iris, pelo suporte ao longo desses anos que culminaram na oportunidade de morar e estudar em João Pessoa. Serei eternamente grata.

Aos meus amigos da turma 2012.1 de engenharia de materiais, especialmente Amanda e Sandro, que compartilharam suas vivências, alegrias e virtudes ao longo do período de convivência.

Aos meus amigos de laboratório, Eudes e Vinicius, por proporcionarem momentos de descontração em meio às tarefas diárias.

À professora Amélia, por acreditar em mim e oferecer a oportunidade no mundo da pesquisa. Serei eternamente grata por todo o incentivo e toda a confiança depositada.

Ao professor Eliton, pela orientação deste trabalho e tantos outros. Serei grata por ter a oportunidade de trabalhar com alguém que compartilha novas ideias e conhecimento.

A todos os integrantes do LAMAB, em especial Lucas, no qual me ajudou em várias etapas desse trabalho e, além disso, compartilhou sua experiência e conselhos.

Ao meu namorado Ievertton, por ser a mais pura definição de amor. Obrigado pelo seu companheirismo, não apenas nesta fase final, mas por todo o tempo que estamos juntos. Posso dizer que encontrei em você tudo o que eu duvidava existir em um homem e o amarei com todas as minhas forças, afim de retribuir o amor que você me passa com tanta facilidade.

Aos membros da banca examinadora, Prof. (as) Amélia S. F. Santos e Fabiana de Carvalho Fim, por aceitarem avaliar este trabalho, contribuindo com suas sugestões. E a todos que de alguma forma contribuíram com esse trabalho.

## SUMÁRIO

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. INTRODUÇÃO .....</b>  | <b>15</b> |
| <b>2. OBJETIVOS.....</b>  | <b>17</b> |
| <b>2.1. Objetivo Geral .....</b>  | <b>17</b> |
| <b>2.2. Objetivos Específicos.....</b>  | <b>17</b> |
| <b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>  | <b>18</b> |
| <b>3.1. Polímeros de Glicerol .....</b>   | <b>18</b> |
| 3.1.1. Glicerol .....   | 18        |
| 3.1.2. Ácido Succínico.....   | 21        |
| 3.1.3. Anidrido Maleico.....  | 22        |
| 3.1.3. Vantagens de se utilizar derivados do biodiesel .....                                    | 23        |
| <b>3.2. Nanowhiskers de celulose .....</b>  | <b>24</b> |
| 3.2.1. Métodos de obtenção de nanowhiskers de celulose .....                                    | 26        |
| 3.2.2. Uso de nanowhiskers de celulose em polímeros de glicerol .....                           | 27        |
| <b>3.3. Adesivos.....</b>   | <b>28</b> |
| 3.3.1. Adesivos utilizados na colagem de madeira .....  | 30        |
| 3.3.2. Adesivos “verdes” .....  | 31        |
| <b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>   | <b>33</b> |
| <b>4.1. Materiais.....</b>  | <b>33</b> |
| <b>4.2. Métodos .....</b>   | <b>33</b> |
| 4.2.1. Síntese polímeros de glicerol.....   | 33        |
| 4.2.2. Preparação e caracterizações dos Nanowhiskers de celulose .....                          | 35        |
| 4.2.4. Preparação do adesivo (Polímeros de glicerol puros e com nanowhiskers de celulose) ..... | 36        |
| 4.2.5. Colagem.....   | 38        |
| <b>4.3 Caracterização do adesivo e dos nanowhiskers de celulose (NWC) .....</b>                 | <b>38</b> |
| 4.3.1 Microscopia de Força Atômica – AFM .....  | 38        |
| 4.3.2 Método não-isotérmico Flynn Wall-Ozawa - Termogravimetria – TG.....                       | 39        |
| 4.3.3. Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC .....  | 40        |
| 4.3.4 Caracterização Mecânica por cisalhamento sob tração .....                                 | 40        |
| 4.3.5 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR ....                   | 41        |
| 4.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV.....  | 41        |
| <b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>  | <b>41</b> |
| <b>5.1 Microscopia de Força Atômica .....</b>   | <b>41</b> |
| <b>5.2 Método não-isotérmico Flynn- Wall- Ozawa.....</b>  | <b>42</b> |

|            |   |           |
|------------|---|-----------|
| <b>5.3</b> | <b>Calorimetria Exploratória Diferencial.....</b>                         | <b>46</b> |
| <b>5.4</b> | <b>Caracterização Mecânica por cisalhamento sob Tração .....</b>          | <b>48</b> |
| <b>5.5</b> | <b>Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR</b> | <b>51</b> |
| <b>5.6</b> | <b>Avaliação morfológica da superfície de fratura .....</b>               | <b>55</b> |
| <b>6.</b>  | <b>CONCLUSÕES .....</b>   | <b>60</b> |
|            | <b>REFERÊNCIAS .....</b>  | <b>61</b> |

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1- Reação de transesterificação de triglicerídeos e produção de glicerol como subproduto. Adaptado (GANDINI et al., 2016) ..... | 20 |
| Figura 2- Possíveis novas aplicações para ácidos graxos e glicerol. Adaptado (BEHR et al., 2008) .....                                 | 21 |
| Figura 3 - Principais modos de ruptura em juntas adesivadas (DA SILVA; DE MAGALHAES; DE MOURA, 2007) .....                             | 31 |
| Figura 4 - Representação esquemática dos principais mecanismos de adesão. Adaptado: GORB; KOCH, 2014 .....                             | 32 |
| Figura 5- Esquema da reação de policondensação utilizada para produção dos polímeros de glicerol .....                                 | 36 |
| Figura 6- Esquema reação de policondensação de polímeros de glicerol .....   | 37 |
| Figura 7- Etapa de preparação do polímero de glicerol.....   | 39 |
| Figura 8- Esquema reação de policondensação de polímeros de glicerol com adição de nanowhiskers de celulose .....                      | 40 |
| Figura 9- Etapa de colagem das placas de madeira com o adesivo à base de à base de polímeros de glicerol .....                         | 41 |
| Figura 10- Nanowhiskers de celulose, da esquerda para direita: após a dialise, diluído e liofilizado.....                              | 44 |
| Figura 11- Micrografia de força atômica dos nanowhiskers de celulose .....   | 45 |
| Figura 12 - Curva de Energia de ativação (Ea) versus grau de conversão ( $\alpha$ ) do PGSU com adição de NWC.....                     | 47 |
| Figura 13 - Curva de Energia de ativação (Ea) versus grau de conversão ( $\alpha$ ) do PGM com adição de NWC .....                     | 48 |
| Figura 14 - Curva de Energia de ativação (Ea) versus grau de conversão ( $\alpha$ ) do PGMSU com adição de NWC .....                   | 49 |
| Figura 15 - Curvas obtidas através por Calorimetria Diferencial Exploratória do PGSU (a), PGM (b) e PGMSU (c) respectivamente .....    | 50 |
| Figura 16 - Curva Tensão versus deformação do poli (glicerol succinato) com adição de nanowhiskers de celulose .....                   | 52 |
| Figura 17 - Curva Tensão versus deformação do poli (glicerol maleato) com adição de nanowhiskers de celulose em .....                  | 53 |
| Figura 18 - Curva Tensão versus deformação do poli (glicerol succinato) com adição de nanowhiskers de celulose .....                   | 54 |
| Figura 19 - Espectro na região do infravermelho dos nanowhiskers de celulose.....  | 55 |
| Figura 20 - Espectro na região do infravermelho dos polímeros de glicerol puros e com nanowhiskers de celulose.....                    | 57 |
| Figura 21 - Fotografia dos corpos de prova do PGSU submetidos ao ensaio de tração sob cisalhamento.....                                | 59 |
| Figura 22- Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura do adesivo à base de poli (glicerol succinato) .....           | 59 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 23 - Fotografia dos corpos de prova do PGM submetidos ao ensaio de tração sob cisalhamento.....   | 60 |
| Figura 24 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura dos adesivos à base de poli (glicerol maleato) .....  | 61 |
| Figura 25 - Fotografia dos corpos de prova do PGMSU submetidos ao ensaio de tração sob cisalhamento.....   | 62 |
| Figura 26 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura dos adesivos à base de poli (glicerol succinato-co-maleato) .....                           | 62 |
| Figura 27 - Curvas $\ln(\beta)$ versus $1000T^{-1}$ do Poli (glicerol succínico) puro e com adição de 5, 10 e 20% de nanowhiskers de celulose (NWC) .....            | 10 |
| Figura 28 - Curvas $\ln(\beta)$ versus $1000T^{-1}$ do Poli (glicerol maleato) puro e com adição de 5, 10 e 20% de nanowhiskers de celulose (NWC) .....              | 10 |
| Figura 29 - Curvas $\ln(\beta)$ versus $1000T^{-1}$ do Poli (glicerol succínico-co-maleato) puro e com adição de 5, 10 e 20% de nanowhiskers de celulose (NWC) ..... | 11 |

## **LISTA DE TABELAS**

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1- Proporção de reagentes utilizados na reação de policondensação .....                   | 35 |
| Tabela 2- Nomenclatura dos polímeros de glicerol.....  | 37 |
| Tabela 3 - Temperatura de transição vítreia (Tg) dos polímeros de glicerol com e sem<br>NWC..... | 47 |
| Tabela 4- Valores médios da Tensão e deformação máxima de cisalhamento .....                     | 51 |

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS**

PBS- poli (butileno estireno)

PGS- poli (glicerol sebacato)

PGC- poli (glicerol citrato)

PTSA- ácido p-tolueno sulfônico

AM- Anidrido maleico

CNF - Nanofibrilas de Celulose

NCC- Nanocristais de Celulose

NWC- Nanowhiskers de Celulose

PGSU- Poli (glicerol succinato)

PGM- Poli (glicerol maleato)

PGMSU- Poli (glicerol succinato-co-maleato)

F-W-O – Flynn Wall Ozawa

$\alpha$ - grau de conversão

$E_a$ - Energia de ativação

$T_g$ - Temperatura de transição vítreia

$T_m$ - Temperatura de fusão

DSC- Calorimetria Exploratória Diferencial

FTIR- Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

TG- Termogravimetria

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

AFM- Microscopia de Força Atômica

## RESUMO

Uma das principais linhas de pesquisa mundial em materiais é o desenvolvimento de materiais biodegradáveis capazes de substituir aqueles que são derivados de petróleo. O biodiesel é atualmente o material que apresenta maior potencial de substituição ao petróleo, podendo originar alguns subprodutos como o glicerol. O glicerol é produzido em larga escala, entretanto sua aplicação atual na indústria farmacêutica, alimentícia e química, limita-se à pequenas quantidades. Os nanowhiskers de celulose, são considerados materiais biodegradáveis e biorrenováveis e já são amplamente estudados como reforços em matrizes poliméricas, conferindo aumento de propriedades mecânicas e térmicas. A combinação desses dois materiais já vindo sendo analisada de forma independente, e ambos apresentam potencial aplicação em um setor específico: o de adesivos. O uso de adesivos “verdes” sofreu expansão, em detrimento a necessidade da substituição dos adesivos sintéticos comerciais. Diante disso, um novo material biodegradável à base de glicerol e NWC (nanowhiskers de celulose) foi sintetizado por policondensação e empregado como adesivo para madeira. Neste trabalho foi estudado a síntese e as propriedades de adesivos à base de glicerol com NWC em 5, 10 e 20% em massa, para uso como adesivos verdes usados em juntas de madeira Angelim-pedra (*Hymenolobium petraeum* Ducke). Nos testes mecânicos de acordo com a norma ASTM D906, os compósitos com 10 e 20% de NWC mostraram os melhores resultados de tensão. Além de ensaio mecânicos, o adesivo foi caracterizado por DSC, TGA (não isotérmico Flynn - Wall - Ozawa) no qual foi possível observar que houve diminuição da energia de ativação (Ea) conforme aumentava-se a concentração de nanowhiskers de celulose. A presença de nanowhiskers de celulose foi comprovada através das bandas características dos principais grupos funcionais da celulose através das análises por FTIR.

Palavras chave: Biodiesel, nanowhiskers de celulose, glicerol, adesivos verdes.

## ABSTRACT

One of the main worldwide research fields in materials is the development of biodegradable materials capable of replacing petroleum-based materials. Biodiesel is currently the material that has the greatest potential for substitution non-renewable fuels, however this generate glycerol as a by-product, produced on a large scale, however its current demand in applications in the pharmaceutical, food and chemical industry is lower its production. Cellulose nanowhiskers are biodegradable and bio-renewable materials and are already widely studied as reinforcements in polymer matrices, increasing mechanical and thermal properties. The combination of these two materials is already being analyzed independently, and both have potential application in a specific sector: adhesives. The use of "green" adhesives underwent expansion, over the need for replacement of commercial synthetic adhesives. In view of this, a new biodegradable material based on glycerol and NWC (cellulose nanowhiskers) was synthesized by polycondensation and used as a wood adhesive. In this work the synthesis and properties of glycerol-based adhesives with NWC at 5, 10 and 20% by mass were studied for use as green adhesives used in Angelim-pedra (*Hymenolobium petraeum* Ducke) wood joints. Single lap shear tests were carried out according to ASTM D906, composites with 10 and 20% NWC showed the best tensile results. In addition to mechanical tests, the adhesive was characterized by DSC, TGA (non-isothermal Flynn-Wall-Ozawa) in which it was possible to observe that there was a decrease in activation energy (Ea) as the concentration of cellulose nanowhiskers increased. The presence of cellulose nanowhiskers was verified through the characteristic bands of the main cellulose functional groups as found by FTIR analyses.

Keywords: Biodiesel, cellulose nanowhiskers, glycerol, green adhesives.

## 1. INTRODUÇÃO

A preocupação com a possível escassez das reservas de petróleo e o impacto ambiental causado pelo consumo exacerbado de produtos à base dessa matéria prima, são a principal motivação pela busca de fontes renováveis e materiais alternativos. Um dos produtos desenvolvidos nos últimos anos, que se apresenta como substituto equivalente do petróleo é o biodiesel, com a vantagem deste ser proveniente de fontes renováveis. O biodiesel já é utilizado como combustível em alguns tipos de carros e apresenta potencial para produzir matéria prima que sirva de base no desenvolvimento de outros produtos (GANDINI et al., 2016). Na cadeia produtiva do biodiesel, a cada 9 m<sup>3</sup> de biodiesel produzidos tem-se 1m<sup>3</sup> como subproduto, o glicerol. O glicerol apresenta combinações físicas e químicas que fazem dele uma substância muito versátil, sendo utilizado nas indústrias alimentícias, farmacêuticos/ cosméticos e química (BEHR et al., 2008; WU et al., 2012).

A síntese de materiais poliméricos a partir do glicerol tem um grande potencial, seja pela sua modificação química ou por reação com poliácidos ou ácidos graxos, contudo um novo material vem sendo estudado e aplicado, seja como encapsuladores de drogas ou como enxertos na engenharia de tecidos (CHEN; LIANG; THOUAS, 2011; GAHARWAR et al., 2015).

Com o auxílio da nanotecnologia, as propriedades dos polímeros à base de glicerol podem ser melhoradas a partir da utilização de nanoreforços, de natureza orgânica e inorgânica, como nanosílica, nanotubos de carbono e nanowhiskers de celulose (COHEN, 2001; MEDEIROS et al., 2014; WU et al., 2012). Este último, tem atrelado a vantagem de também ser proveniente de fontes renováveis e auxiliar no controle da biodegradabilidade na matriz polimérica no qual é inserido.

Uma aplicação potencial para os polímeros à base de glicerol reforçados com nanowhiskers de celulose, é na indústria de adesivos. Atualmente, os adesivos comerciais são à base de componentes tóxicos, tais como ureia-formaldeído ou acetatos de vinila (XU et al., 2015). O processo de degradabilidade e liberação de componentes tóxicos desses adesivos é prejudicial à saúde humana e ao meio ambiente, sendo necessário a busca por substituintes com propriedades semelhantes e biodegradáveis (COGLIANO et al., 2005; GIRMAN et al., 1986).

A ideia dos adesivos “verdes”, provém da necessidade de criar adesivos “ambientalmente amigáveis”, que possuam propriedades mecânicas, térmicas e resistência a umidade, e ainda assim, sejam provenientes de fontes renováveis e não gerem resíduos tóxicos no processo de degradação. Muitos adesivos, utilizados no passado, possuíam essa capacidade e com a ajuda da tecnologia vem sendo aperfeiçoados (DESAI; EMANUEL; SINHA, 2003; LI et al., 2010; SOMANI et al., 2003).

Dentro desse contexto, o objetivo desse trabalho é desenvolver um adesivo para madeira à base de polímeros de glicerol. Além disso, será avaliado também a influência da adição de nanowhiskers de celulose, em diferentes concentrações, nas propriedades mecânicas e térmicas desse adesivo.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

- Desenvolver um adesivo à base de polímeros de glicerol e avaliar o efeito da adição de nanowhiskers de celulose, em diferentes proporções, nas suas propriedades mecânicas e térmicas.

### **2.2. Objetivos Específicos**

- Sintetizar os polímeros: poli(glicerol succinato) (PGSU) e poli(glicerol maleato) (PGM), poli(glicerol succinato-co-maleato) (PGMSU);
- Extrair e caracterizar (AFM e FTIR) os nanowhiskers de celulose através da hidrólise ácida das fibras do algodão;
- Avaliar o efeito da adição dos nanowhiskers de celulose nas propriedades mecânicas por cisalhamento sob tração.
- Avaliar a degradabilidade do adesivo aplicando-se o método não-isotérmico de Flynn-Wall-Ozawa, através dos dados obtidos nas análises termogravimétricas.

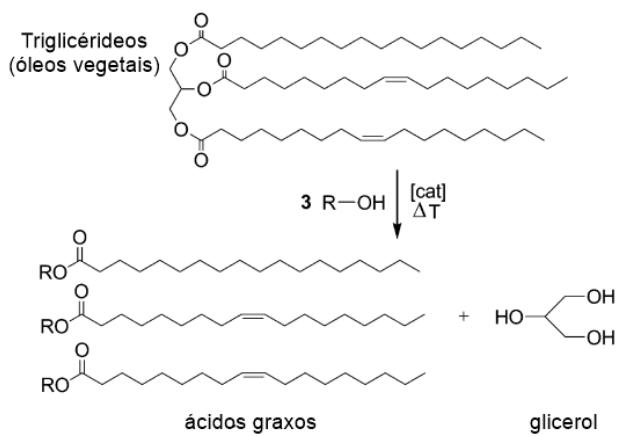
### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Polímeros de Glicerol

##### 3.1.1. Glicerol

A produção comercial de gorduras e óleos vegetais aumentou consideravelmente nas últimas décadas, passando de 40 milhões de toneladas em 1970 para cerca de 200 Mt (Milhões de toneladas) em 2015. Um fato preocupante é que apenas 14% (~28 Mt) desse material é utilizado na indústria química, sendo aproximadamente 20Mt convertido diretamente em glicerol, contrastando com os 80% restantes, que são empregados na indústria alimentícia (QUISPE; CORONADO; CARVALHO, 2013). Atualmente, uma nova tendência que vem sendo estabelecida para aplicação desses óleos e graxas, é sua utilização na produção de energia através do Biodiesel, amplamente utilizado em combustíveis automotivos.

O biodiesel é um termo comercial, caracterizado como moléculas de monoalquil éster, que agem exatamente como o petrodiesel comum de combustível à base de petróleo. Basicamente, o biodiesel consiste na quebra da estrutura dos triglicerídeos presentes em óleos vegetais formados de acordo com o esquema da Figura -1 através das reações de transesterificação do óleo com um álcool (metanol ou etanol) (GANDINI et al., 2016).

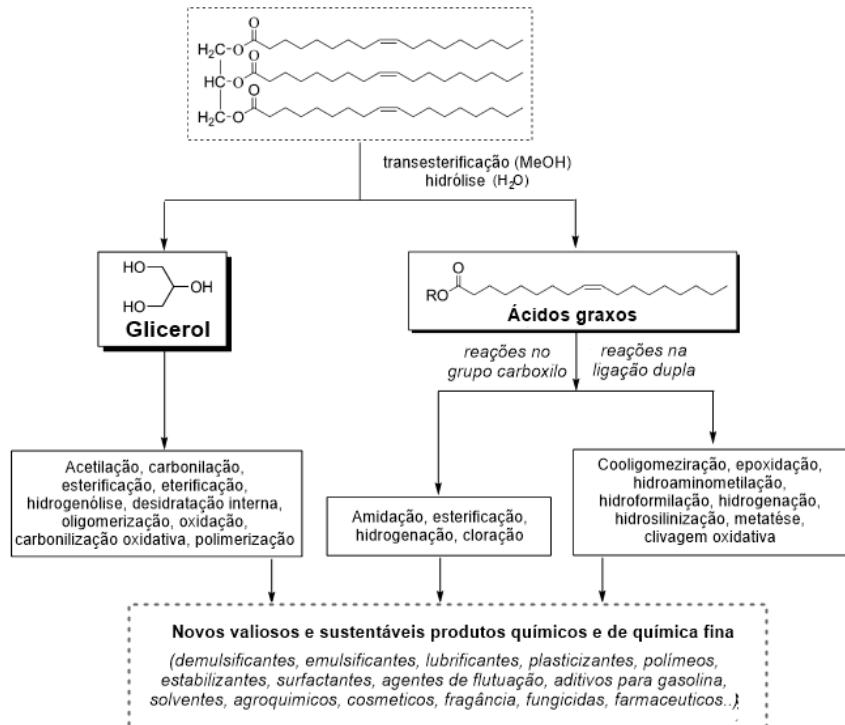


**Figura 1-** Reação de transesterificação de triglicerídeos tendo glicerol como subproduto.

Adaptado (GANDINI et al., 2016)

O principal subproduto do biodiesel é o glicerol, muito utilizado em alimentos, na formulação de cosméticos e produtos de limpeza, não apenas pelas ótimas propriedades emulsificantes, como também, pelo baixo preço de mercado. Para se ter uma base, entre

2003 e 2005 o glicerol refinado chegou a custar 1750 US\$/ton., caindo para cerca de 750 US\$/ton. em 2011. Por isso, novas rotas alternativas estão sendo intensamente investigadas, com o objetivo de agregar valor ao crescente excesso de glicerol gerado na produção de biodiesel (BEHR et al., 2008).



**Figura 2-** Possíveis novas aplicações para ácidos graxos e glicerol. Adaptado (BEHR et al., 2008)

Como novos meios promissores para enobrecer o glicerol pode-se citar os meios de oxidação seletiva, hidrogenolises e desidratação, proteção seletiva e esterificação. Isto é, várias possibilidades de sínteses tanto para preparação de produtos químicos e polímeros. Devido a relevância do presente trabalho, esses compostos químicos não serão tratados com ênfase, optando-se por destacar apenas o uso do glicerol na síntese de polímeros (BEHR et al., 2008).

Atualmente, pode-se citar três métodos distintos para a síntese de polímeros utilizando o glicerol (GANDINI et al., 2016). O primeiro, seria os polímeros de glicerol ligados através dos carbonos 1 e 2, no qual as unidades de glicerol estão posicionadas na cadeia principal do polímero, de tal maneira que a ligação é feita através dos átomos de oxigênio ligados ao carbono C1 e C2, deixando livres os grupos hidroxilas (-CH<sub>2</sub>OH) ou grupos arilas (-CH<sub>2</sub>OR). O produto final são, no geral, poliéster e policarbonatos, uma vez que para esse tipo de síntese é usado o glicidil éter, um derivado do carbonato de glicerol.

O segundo, seria para obtenção dos polímeros de glicerol hiper-ramificado, um grupo interessante como classe de materiais versáteis que exibem características valiosas, tal como alta área superficial, muitos grupos terminais para funcionalização e capacidade de encapsular pequenas moléculas (MAMISKI; CZARZASTA; PARZUCHOWSKI, 2011).

Por fim, tem-se os polímeros com conformação 1-3-glicerol, que possuem estrutura homóloga a dos “precursores”, exceto pela conformação nas posições 1-3 das unidades respetivas. Estes materiais são poliésteres gerados pela policondensação do glicerol com ácidos dicarboxílicos, sendo este método, amplamente reportado na literatura (ALFREDO et al., 2015; BÖHM et al., 2016; HALPERN et al., 2014; MEDEIROS et al., 2014; VAISMAN et al., 2013).

Pramanick *et al.* 1988, reagiram ácido cítrico e glicerol em solução na presença de benzeno e ácido p-tolueno sulfônico (PTSA) formando um copoliéster reticulado, para utilização em sistemas de liberação controlada, por apresentar um processo de degradação controlável (liberação controlada) (PRAMANICK; RAY, 1988).

O poli (glicerol sebacato) (PGS) faz parte desse grupo de polímeros reticulados e é um dos polímeros à base de glicerol mais estudados, com uma gama de aplicação. Sua principal aplicação é na engenharia de tecidos, devido as boas propriedades mecânicas, voltado para desenvolvimento de cartilagens, retina, condutes nervoso entre outros (FRYDRYCH et al., 2015; LIU et al., 2009; RAI et al., 2012). O PGS apresenta uma série de vantagens como: boa biocompatibilidade, degradação controlada e bioabsorvível, que significa que os produtos de degradação são metabolizados via processos naturais. (RAI et al., 2012)

Além dessas características particulares, que são provenientes do tipo de ácido utilizado na polimerização, as propriedades dos polímeros de glicerol podem ser melhoradas através da alteração no processo de síntese e adição de reforços. Esses reforços podem ser nanopartículas inorgânicas como nano sílica (WU et al., 2012) e nanotubos de carbono (GAHARWAR; KHADEMHSSEINI, 2014; LIU et al., 2009). As influências desses reforços serão tratadas em tópicos posteriores.

Os ácidos sebácico e cítrico são os mais utilizados no desenvolvimento de polímeros de glicerol por serem biodegradáveis e biocompatíveis. Entretanto, existem outros ácidos dicarboxílicos que podem ser utilizados na síntese de polímeros de glicerol. Esses polímeros, além de serem biodegradáveis, apresentam outras características como

rigidez elevada ou alta maleabilidade, e no caso de copolímeros, uma rigidez intermediária.

### 3.1.2. Ácido Succínico

O ácido succínico ( $C_6H_6O_4$ ), ou ácido butanodioico, é um ácido dicarboxílico que foi isolado pela primeira vez por Georgius Agricola em 1546, através de fermentação microbiana de carboidratos. (SONG; YUP, 2006)

O ácido Succínico é listado pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos como um dos componentes químicos base para produção de diversos produtos da indústria química (WERPY, 2004).

Zeikus *et al.* 1980, fez o primeiro reconhecimento do uso do ácido succínico no mercado separando-o em quatro grandes grupos. O primeiro, refere-se ao uso do ácido succínico como surfactante, aditivo e agente espumante. O segundo, seria destinado para indústria de materiais metálicos, servindo de quelante para proteção de corrosão em peças metálicas. O terceiro grande mercado, seria referente a indústria alimentícia, sendo utilizado como acidulante, controlador de pH e até mesmo como agente microbiano. Por fim, o quarto mercado seria a indústria farmacêutica, participando da formulação de algumas vitaminas e até antibióticos. (ZEIKUS, 1980).

Atualmente, o ácido succínico é utilizado também na produção de alguns solventes orgânicos “verdes” (ex. dietil succinato) e em poliésteres com o poli (butileno-succinato) (PBS) (CUKALOVIC; STEVENS, 2008).

Este ácido pode ser produzido a partir de produtos da indústria petroquímica, como também, a partir de fontes renováveis através da fermentação de subprodutos da agricultura e silvicultura de microrganismos (*Anaerobiospirillum succiniciproducens*) (AGACH *et al.*, 2012; MA; HANNA, 1999).

Atualmente, o ácido succínico é, em sua maioria, produzido através do processo químico a partir do n-butano por meio da hidrogenação catalítica do ácido ou anidrido maleico. Entretanto, rotas como estas estão sendo reavaliadas devido a questões ambientais e custos envolvidos.

Os processos de obtenção via fermentação ganharam espaço nas pesquisas tecnológicas, pois, visam a obtenção do ácido succínico de maneira sustentável partindo de produtos renováveis, como a glucose. Por exemplo, levando-se em consideração um grão de conversão de anidrido maleico em ácido succínico de 95% (m/m), tem-se um

custo de produção de aproximadamente 1,027U\$/kg, confrontando com um custo de produção de 0,428U\$/kg se a matéria prima for a glucose. Além disso, sabe-se que a produção mundial de glucose é em torno de 30.000.000 toneladas por ano, o que tornaria a produção de ácido succínico via fermentação, competitiva com o processo químico convencional (BECHTHOLD et al., 2008; CHENG et al., 2012).

No contexto atual de desenvolvimento sustentável, a produção de ácido succínico através de fontes renováveis, representa uma alternativa segura, econômica e ecologicamente amigável em relação aos produtos petroquímicos.

### **3.1.3 Anidrido Maleico**

O anidrido maleico (AM) ( $C_4H_2O_3$ ) é um anidrido dicarboxílico com dupla ligação, bastante utilizado na indústria, sendo considerado o segundo mais importante anidrido em uso comercial (RESINS, [s.d.]; TRIVEDI, 2013).

O benzeno é hoje a principal matéria prima na produção de anidrido maleico, totalizando cerca de 90% da produção mundial. (TRIVEDI, 2013). Com o desenvolvimento da indústria petroquímica, o benzeno tornou-se um subproduto abundante e com baixo preço de mercado, o que propiciaria a utilização inadequada desse composto. No entanto, a utilização dessa matéria prima na produção de alguns compostos químicos tornou-se viável, tornando o reaproveitamento do benzeno mais eficiente.

Atualmente, com a preocupação ecológica e a futura escassez de produtos à base de petróleo, novas rotas de obtenção de ácido maleico vêm sendo estudadas. O principal objetivo é obter o anidrido maleico pelo primeiro procedimento utilizado que seria através da desidratação do ácido málico, comumente encontrado em alguns subprodutos da agricultura (REPUBLIC et al., 2012; TRIVEDI, 2013).

O anidrido maleico reage rapidamente com a água formando o ácido maleico. Em baixas temperaturas, a adição de álcool acarreta a formação de semiésteres. Com o aumento da temperatura e adição de catalizadores de esterificação, a água é eliminada e há a formação de poliéster. Isso ocorre, devido a presença da insaturação do anidrido maleico, tornando-o extremamente reativo o que culmina uma série de possíveis reações e produtos (MCCARRON et al., 2004).

No que se refere a produção de polímeros, o AM pode ser usado tanto na policondensação como na poliadição, produzindo poliésteres e resinas alquídicas,

vernizes, plastificantes, copolímeros e lubrificantes como os mais importantes produtos finais (YOU et al., 2003).

Além disso, o AM é bastante utilizado por possuir ampla utilização como enxertia ou como um compatibilizante em misturas de polímeros imiscíveis binários (ZHANG; SUN, 2004).

### **3.1.3. Vantagens de se utilizar derivados do biodiesel**

Um dos principais objetivos no desenvolvimento de materiais biorrenováveis, além da preocupação com a futura escassez do petróleo, é o enobrecimento desse tipo de matéria prima tornando-a aplicável em diferentes áreas.

O glicerol apresenta propriedades interessante e nos últimos anos a sua utilização foi crescente em diversas áreas (BEHR et al., 2008; GAHARWAR; KHADEMHSOSSEINI, 2014; MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009). Entretanto, a maioria dos produtos utiliza-o apenas em pequenas quantidades, exceto os casos em que o glicerol é utilizado como selantes para navios, por exemplo.

De maneira análoga, os ácidos dicarboxílicos são utilizados por possuírem um custo de produção relativamente baixo. Além disso, sua utilização já é amplamente conhecida, principalmente no desenvolvimento de alguns polímeros (ALFREDO et al., 2015; GAHARWAR; KHADEMHSOSSEINI, 2014).

A criação de um adesivo, à base de glicerol utilizando os ácidos dicarboxílicos, mostra-se uma alternativa interessante para o enobrecimento desses subprodutos da indústria do petróleo. Além disso, cria-se a possibilidade de substituir adesivos comerciais existentes, que são em sua maioria, provenientes de polímeros sintéticos. Como conhecido, esses tipos de adesivos liberam produtos de reações que apresentam certa toxicidade para a saúde, além de produzirem resíduos não-biodegradáveis.

## **3.2. Nanowhiskers de celulose**

A celulose é o polímero natural mais abundante na natureza, possuindo elevados níveis de força e rigidez por unidade de massa, além de ser o material de construção de células fibrosas. Além disso, possui baixa densidade, custo e demanda baixo consumo de

energia para sua obtenção (OKSMAN; MATHEW; SAIN, 2009; OKSMAN et al., 2006; PENG et al., 2011).

Atualmente, o material comercialmente mais explorado contendo celulose é a madeira. Entretanto, outros materiais como a juta, algodão, linho, rami tem-se mostrado fontes promissoras para obtenção de derivados celulósicos (DE MORAIS TEIXEIRA et al., 2010; FLAUZINO NETO et al., 2013; JUNIOR DE MENEZES et al., 2009; MORAIS et al., 2013; ZULUAGA et al., 2007). Além das fontes vegetais, a celulose pode ser obtida através de fontes não vegetais tais como, bactérias e tunicatos (BISMARCK, 2012; CAPADONA; WEDER, 2007).

Pode-se dizer que existem dois grupos majoritários de derivados de celulose, determinados de acordo com algumas características específicas, são eles: as nanofibrilas de celulose (NFC) e os nanocristais de celulose (NCC) (JONOONI; OLADI; DAVOUDPOUR, 2015).

As propriedades da celulose dependem do tipo de fonte, uma vez que, o comprimento das cadeias celulósicas, o grau de polimerização e o número de unidades repetitivas variam de acordo com o tipo de biossíntese. A celulose é composta por grupos D-glucose com ligações  $\beta$ -1,4 glicosídicas formando cadeias poliméricas com mais de 10.000 grupos de glicose. Podendo assim, conter longos domínios cristalinos como também, regiões amorfas resultantes de erros no processo de polimerização (TEERI, 1997).

Além da presença de regiões celulósicas amorfas, algumas fontes de celulose contém outros constituintes como a hemicelulose e a lignina. Dependendo da aplicação, esses constituintes são indesejados por não conferirem as propriedades oferecidas pela celulose semicristalina. Nesse caso, é necessário a eliminação desses compostos através de tratamentos químicos ou mecânicos (CHEN; LIANG; THOUAS, 2011; LUDUEÑA et al., 2013; ZULUAGA et al., 2007). Esses tratamentos também possibilitam uma redução no consumo energético para obtenção dos derivados celulósicos, além de melhorarem a hidrofobicidade da superfície (SONG; XIAO; ZHAO, 2014).

Dentre os principais tratamentos, pode-se citar a oxidação TEMPO utilizada para isolação de celulose a partir da madeira (EICHHORN et al., 2010), branqueamentos (PASQUINI et al., 2010), tratamentos alcalinos (TEIXEIRA et al., 2011), tratamentos enzimáticos (FAN; LEE; BEARDMORE, 1980) e acetilação (FRISONI et al., 2001). Entretanto, existem fontes para obtenção de celulose que não necessitam de processos de purificação, a exemplo do algodão. Isso porque o algodão possui uma composição em

torno de 70-90% de celulose, característica conseguida devido ao eficiente processo de biossíntese (DE MORAIS TEIXEIRA et al., 2010; SATYAMURTHY et al., 2011).

O isolamento da celulose é um dos campos de pesquisa que mais se desenvolve atualmente, seja pela busca por novas fontes de obtenção seja pelos tratamentos utilizados, os quais são fatores que acarretam na melhoria das propriedades específicas e enobrecimento desse material. A celulose nanofibrilar (CNF), por exemplo, apresenta-se como um potencial reforço em matrizes poliméricas no desenvolvimento de compósitos biodegradáveis. Isso devido à combinação da flexibilidade, rigidez e razão de aspecto conseguidos durante os processos eficazes de isolamento (JONOobi; OLADI; DAVOUDPOUR, 2015).

Já os nanocristais de celulose (NCC), caracterizam-se por estruturas no formato de hastes particuladas. Como os NCC são resultado da quebra das regiões cristalinas das CNF, tem-se a formação de cristais com alta pureza de celulose cristalina e propriedades bem singulares, resultando num módulo de elasticidade (maior que 140 MPa) elevado e, por conseguinte, alta capacidade de reforço (JONOobi; OLADI; DAVOUDPOUR, 2015).

Os nanowhiskers de celulose, que são caracterizados também como nanocristais de celulose, possuem dimensões bem definidas e são obtidos apenas por hidrólise ácida (EICHHORN, 2011). Outra característica dos nanowhiskers de celulose é o aparecimento de cargas na superfície após o processamento, o que favorece sua dispersão em solventes aquosos devido a repulsão de cargas eletroestáticas. Os nanowhiskers de celulose apresentam propriedades específicas melhores que as CNF, pois, possuem elevada razão de aspecto (PASQUINI et al., 2010).

Esse tipo de reforço vem sendo amplamente aplicado no desenvolvimento de nanocompósitos. Atualmente, os nanowhiskers já são processados em escala laboratorial em diversas matrizes poliméricas (LEE; DENG, 2012; LEUNG et al., 2013).

O processamento do nanocompósito afeta diretamente as propriedades finais, a dispersão, distribuição e alinhamento do reforço na matriz. Os primeiros métodos de adição de nanowhiskers de celulose em matrizes poliméricas envolveram os processos de filmes via evaporação de solvente (*casting*), preferencialmente, as matrizes que eram solúveis em água eram misturadas com NWC (PEI; ZHOU; BERGLUND, 2010).

Atualmente, o foco da aplicação dos nanowhiskers se estende aos polímeros termoplásticos, como o poli (ácido-lático) e poli (caprolactona) (SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2009) e em termofixos, como resinas epóxi (WU et al., 2015).

O desenvolvimento de nanocompósitos com nanowhiskers de celulose visa principalmente a aceleração da biodegradabilidade desses materiais, defendendo a proposta dos plásticos ecologicamente corretos. Seguindo essa ideia, pode-se introduzir a utilização dos nanowhiskers de celulose no desenvolvimento de adesivos “verdes”, uma vez que, a diminuição de resíduos provenientes dos adesivos é o foco das pesquisas sobre adesivos.

### **3.2.1 Métodos de obtenção de nanowhiskers de celulose**

Os nanowhiskers de celulose são, em sua maioria, obtidos por processos rigorosos de hidrólise ácida. Esse método consiste basicamente na utilização de ácidos fortes, como o ácido sulfúrico e o clorídrico, além do uso de processos de ultrassonificação (CHEN et al., 2011).

As propriedades dos nanowhiskers de celulose variam de acordo com a quantidade de outros constituintes como lignina, hemicelulose e graxas. Para eliminação desses constituintes, é necessário muitas vezes a utilização de alguns processos de purificação (ROSA et al., 2010).

No caso da remoção de lignina, utilizam-se tratamentos alcalinos, nos quais o material celulósico é emergido em uma solução de 10% hidróxido de sódio (NaOH) à 80°C. A finalidade desse tratamento é “inchar” as fibras, para remover graxas e outras impurezas e preparar a estrutura fibrilar para etapas de purificação posteriores. Para remoção da lignina, faz-se a imersão do material resultante do tratamento alcalino numa solução de clorito e sódio (NaClO<sub>2</sub>) e ácido acético com aquecimento entre 60-70°C (LUDUEÑA et al., 2013). Esses, tratamentos são essenciais para obter a celulose cristalina (alfa-celulose). Nguyen *et al.* 2013, reportaram que após o tratamento alcalino, branqueamento e hidrólise ácida em fibras de bamboo, a quantidade de α-celulose, lignina e hemicelulose mudaram de 45 para 95%, 24 para 2% e 22 para 1,6%, respectivamente. (NGUYEN et al., 2013)

De maneira geral, a fonte de celulose é o fator determinante para as características finais dos nanowhiskers de celulose, principalmente as dimensões longitudinais. Aliado a isso, a maneira como o processo de hidrólise ácida é conduzido determina muitas características. Por exemplo, aumentando-se os tempos de hidrólise ácida nota-se que há uma diminuição nas dimensões longitudinais dos nanowhiskers de celulose, favorecendo a obtenção de nanocrystalas ao invés de estruturas alongadas. Além disso, o tempo de

hidrólise afeta a estabilidade térmica, uma vez que, há uma maior densidade de grupos negativos (SO<sub>4</sub> por exemplo) na superfície dos nanowhiskers (WANG; DING; CHENG, 2007). Por outro lado, a maior densidade desses grupos reativos proporciona uma maior facilidade de dispersão dos nanowhiskers de celulose em solventes apolares (DONG, 1998).

### **3.2.2. Uso de nanowhiskers de celulose em polímeros de glicerol**

Medeiros *et al.* 2014, sintetizaram um novo polímero biodegradável baseado em glicerol, anidrido succínico e anidrido maleico, poli (succinato-co-maleato de glicerol), poli (GlySAMA), através de policondensação de fusão e testado como uma matriz para os compósitos com nanowhiskers de celulose (NWC) (em concentrações de 1, 2 e 4% m/m) (MEDEIROS et al., 2014). A polimerização (razão molar de 2:2:1 de glicerol, anidrido succínico, anidrido maleico respectivamente) foi realizada num balão de fundo redondo de 500 ml equipado com agitador e condensador, a 130° C sob atmosfera de N<sub>2</sub> com 0,18% em peso de octanoato de estanho como catalizador. O curso da reação foi seguido pelo número ácido (NA) do polímero através de titulação. Os resultados mostram que este polímero à base de glicerol é termicamente estável, uma consequência provável da sua estrutura, que é reticulado e, além disso, o comportamento de biodegradação dos compósitos é dependente e controlada pela quantidade de NCC adicionado, o que demonstra que a degradação de poli (GlySAMA) pode ser controlada ajustando o conteúdo NCC no polímero.

Poli (sebacato de glicerol) com NWC foram estudados por Zhou *et al.* 2015, sintetizado por policondensação de 1: 1 razão molar de glicerol (grau de pureza 99%) e o ácido sebácico (pureza 99%) a 130 ° C durante 24 h sob atmosfera de N<sub>2</sub> com agitação mecânica (ZHOU et al., 2015). O pré-polímero foi dissolvido em álcool etílico. Diferentes concentrações (0, 1, 2, 3, e 4% em peso) de NWC foram misturadas com uma solução a 50% em peso de PGS pré-polímero em solução de álcool etílico e agitada magneticamente durante 30 min à temperatura ambiente. Os resultados mostraram que adição de CNCs em PGS resultou uma melhoria significativa da resistência à tração e módulo, assim como a densidade de ligações cruzadas e a hidrofilicidade dos PGs. Os resultados de DSC indicam que a adição de CNCs aumentaram a capacidade de cristalização, conforme as concentrações desse reforço aumentaram.

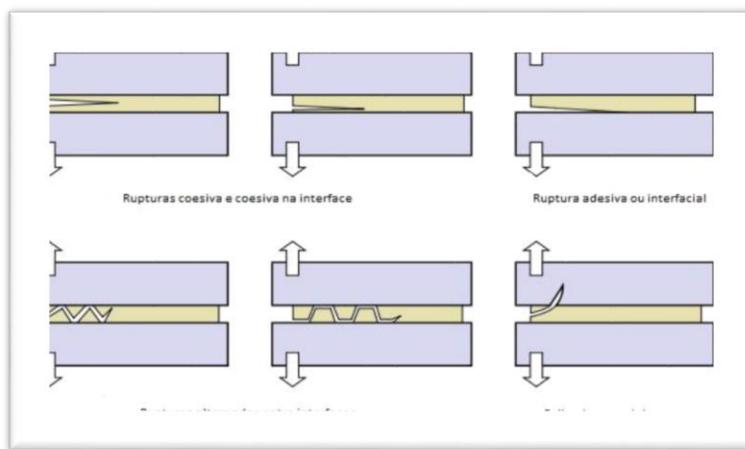
### 3.3. Adesivos

Adesivos são substâncias que quando aplicados em um determinado tipo de superfície, tem a capacidade de mantê-las unidas (POCIUS, 2012). Os adesivos podem ser classificados por sua forma física, composição química, origem e finalidades (adesivo para papel, metais, plásticos e borrachas).

A adesão, por sua vez, é definida pela ASTM D907 como sendo o estado no qual duas superfícies são mantidas conjuntamente por forças interfaciais, que podem consistir em forças de valência ou forças mecânicas, ou a combinação de ambas (ASTM, 2005).

A falha de uma união adesiva pode ocorrer de formas diferentes (Figura – 3), sendo que os principais tipos de falha e/ou ruptura são:

- A ruptura coesiva adesiva, que ocorre quando uma falha se propaga no seio do adesivo;
- A ruptura interfacial, no qual a falha ocorre entre o adesivo e os substratos;
- A ruptura alternada, que combina o comportamento das rupturas coesivas e adesivas, podendo ser ainda definida como ruptura mista.



**Figura 3** - Principais modos de ruptura em juntas adesivadas (DA SILVA; DE MAGALHAES; DE MOURA, 2007)

O fenômeno de adesão atualmente é compreendido por algumas teorias, a quais os principais mecanismos que envolvem o esboço dessas teorias, podem ser classificados em: teoria mecânica, adsorção, difusão e eletrostática (Figura- 4) (PETRIE; EDWARD, 2000; SELLERS; PIZZI; MITTAL, 2011).

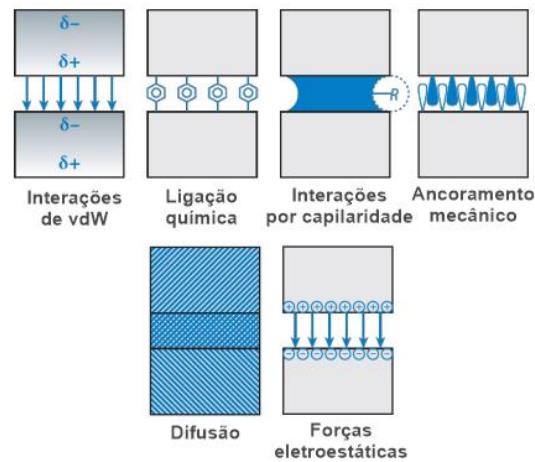
A teoria mecânica, define que a adesão se dá através da penetração do adesivo, via capilaridade, nos poros do substrato. Isso acarreta a formação de pontes físicas fortemente presas ao substrato após a consolidação do adesivo. Essa adesão é melhorada

utilizando-se tratamentos superficiais, que promovem uma microrrugosidade e aumento da área superficial do substrato, melhorando a resistência e a durabilidade devido ao ancoramento mecânico (SELLERS; PIZZI; MITTAL, 2011).

A teoria da difusão, aplicada a polímeros, se dá através da difusão de segmentos de cadeias, podendo ser visualizada como a mesma produzida na adesão mecânica, só que agora a nível molecular. Este mecanismo não é aplicável a materiais substancialmente diferentes, obtendo a melhor adesão efetiva quando existe uma solubilidade mútua entre adesivo e material aderido (PETRIE; EDWARD, 2000; POCIUS, 2012).

A teoria da adsorção dá-se através das forças secundárias intermoleculares (van der Waals e pontes de hidrogênio) ou ligações primárias. O adesivo e o substrato ficam suficientemente próximos e permite a adsorção física, como também podem formar ligações primárias na interface, nesse caso adsorção química.

A adesão eletrostática pode ocorrer em materiais com diferentes eletronegatividades, quando postos em contato, e pode ocorrer uma transferência de elétrons do material com menor para o de maior eletronegatividade (GARDNER et al., 2014; MAKKONEN, 2012).



**Figura 4** - Representação esquemática dos principais mecanismos de adesão. Adaptado: GORB; KOCH, 2014

Diversos fatores como, deformação, viscosidade, reologia, difusibilidade, solubilidade, penetração, rendimento, tensões térmicas, tempos de cura e armazenamento devem ser analisados em um adesivo na avaliação de seu desempenho. Assim como a interfase entre o adesivo e o aderente, que é um fato crítico nas propriedades de adesão (POCIUS, 2012).

### 3.3.1. Adesivos utilizados na colagem de madeira

Diferentes classes de polímeros são empregados para colagem da madeira. Os termofixos, com muitas reticulações, suportam cargas estáticas altíssimas, além de possuírem elevada resistência à umidade e a produtos químicos. Por estas razões, estes polímeros são utilizados como adesivos estruturais. Os termoplásticos com suas longas cadeias, apresentam em geral menores resistências ao calor, a cargas estáticas e a umidade (TAURUS, 2009).

Dentre os adesivos utilizados para colagem da madeira, destaca-se o poliacetato de vinila (PVA), conhecido comercialmente como cola branca, por apresentar baixo custo, facilidade e segurança no manuseio, além de ser inodoro, não inflamável, de secagem rápida e alta estabilidade. No entanto, o PVA apresenta limitações em condições úmidas e temperaturas elevadas. Diferentes autores estudam formas de melhorar essas limitações, como Kaboorani e Riedl (KABOORANI; RIEDL, 2011a, 2011b), que adicionaram dois tipos de nanoargilas hidrofílicas e melanina ao PVA, e conseguiram melhorar sua estabilidade térmica e reduzir a hidrofilicidade.

Adesivos à base de formaldeído, dependendo da estrutura molecular, podem apresentar excelente resistência a umidade e baixo custo. Moya *et al.* 2015, estudaram a adição de montmorilonita a ureia-formaldeído e observaram um aumento na resistência da união e na estabilidade térmica. A adição de pentaborato de amónio a ureia-formaldeído foi estudada por Gao *et al.* 2015, que demonstraram melhorias na colagem e nas propriedades mecânicas.

Alguns adesivos podem apresentar toxicidade elevada. Adesivos de ureia-formaldeído, podem liberar baixas concentrações de gás de formaldeído a partir de produtos de madeira coladas, especialmente sob condições quentes e úmidas. O formaldeído pode também reagir com as proteínas do corpo humano e causar irritação e inflamação das membranas de olhos, nariz e garganta, e ainda podem ser cancerígenos. Os di-isocianatos são sensibilizadores capazes de causar asma ocupacional. Os Adesivos termoplásticos quando utilizados em espaços pequenos, sem ventilação, o solvente pode acumular-se no ar e até provocar uma explosão, se for inflamado (ROWELL, 2012).

O grande número de resíduos gerados, toxicidade e a necessidade de reduzir o uso do petróleo fazem com que a busca por adesivos renováveis e biodegradáveis seja ampliada. Zhang *et al* (ZHANG et al., 2015) desenvolveram adesivos à base de amido de milho, onde mostrou um aumento na estabilidade térmica, o que melhora a resistência

de ligação e resistência à água. O estudo de Cheng *et al.* 2013, investigaram as propriedades de adesivos de proteína de soja SPA, modificado pelo 2-octeno-1-succínico succínico anidrido (AOS), em diferentes concentrações, e obteve melhoras na adesão (CHENG; DOWD; HE, 2013).

Polímeros produzidos a partir do glicerol também vem sendo estudados para uso como adesivos, como os poliésteres de glicerol com diácidos, usados como adesivos cirúrgicos (CHEN; LIANG; THOUAS, 2011).

### **3.3.2. Adesivos “verdes”**

Muitos adesivos são sintetizados a partir de derivados do petróleo, que de maneira geral apresentam elevada resistência ao arrancamento e a humidade. Entretanto, bem como outros materiais sintéticos, apresentam problemas significantes ao meio ambiente e à saúde.

Os adesivos mais utilizados contêm derivados do formaldeído, tais como a ureia formaldeído ou o fenol formaldeído, que são agentes causadores de danos à saúde. A agência internacional de pesquisa em câncer considera os formaldeídos como carcinógeno humano (Grupo 1) com base em pesquisas no qual trabalhadores que foram expostos a esse composto desenvolveram nasofaringe (COGLIANO *et al.*, 2005; SOMANI *et al.*, 2003)

Nos casos de adesivos à base de solvente, tais como tolueno e tricloroetano, têm-se a vantagem de serem excelentes fluidos de transporte em adesivos, porém, extremamente prejudiciais ao meio ambiente (GIRMAN *et al.*, 1986).

Assim como outros produtos sintéticos derivados do petróleo, o comprometimento da produção de adesivos também é alvo da possível limitação e escassez desse recurso. A preocupação pelo desenvolvimento de adesivos que sejam à base de matérias primas renováveis e biodegradáveis, gera interesse nas pesquisas internacionais, como alternativa a substituição de produtos petroquímicos.

Historicamente, adesivos provenientes de fontes naturais como amido, caseína e proteínas já eram utilizados para colagem de madeira (PIZZI; MITTAL, 2003). Os usos de matéria prima renovável, como os subprodutos da agricultura, resolveriam o problema de riscos ao meio ambiente e agregariam valor de mercado a estas matérias primas.

A busca por polímeros naturalmente adesivos são necessárias para o desenvolvimento dos adesivos de maneira geral. É importante ressaltar, que algumas

dessas matérias prima são usadas comercialmente ou industrialmente em grande escala, reforçando a necessidade de utilizá-las no futuro.

O uso de amido de batata com poliol de poliéster à base de óleo natural e tolueno 2,4 dissocianato foi reportado por Desai *et al.* 2003, cujo estudo mostrou que a tensão de cisalhamento do adesivo à base de óleo natural foi melhor que alguns adesivos, comerciais para madeira.

Somani *et al.*, 2003, utilizou derivados de óleo de mamona com diferentes tipos de glicóis e adesivos de isocianato no desenvolvimento de adesivos. No estudo, notou-se que o valor de hidroxilas é um fator fundamental para o aumento da força de cisalhamento. Os grupos hidroxílicos são responsáveis pelo aumento na densidade de ligações cruzadas, o que gera o aumento significativo na performance do adesivo.

Dentro desse contexto, pode-se prever a utilização de polímeros à base de glicerol no desenvolvimento de adesivos verdes. Estudos também apresentam que a adição de nanowhiskers de celulose é capaz de aumentar as propriedades mecânicas do poli(glicerol), bem como as propriedades térmicas (MEDEIROS *et al.*, 2014).

Frank Stoeckel *et al.*, 2013, propôs que avanços com adição de celulose em nanoescala eram esperados na engenharia de adesivos, uma vez que adição destes em PVAc haviam aumentado o modulo de armazenamento em altas temperaturas (STOECKEL; KONNERTH; GINDL-ALTMUTTER, 2013).

Sendo assim, dentro do que é reportado na literatura, os polímeros à base de glicerol com adição de nanowhiskers de celulose mostram-se promissores como novos materiais alternativos àqueles provenientes do petróleo. Além disso, a aplicação no desenvolvimento de adesivos verdes agrega o caráter de inovação e enobrecimento do uso do glicerol, sendo também o problema causado por adesivos já existentes, que se mostram bastante agressivos ao meio ambiente e à saúde

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Materiais

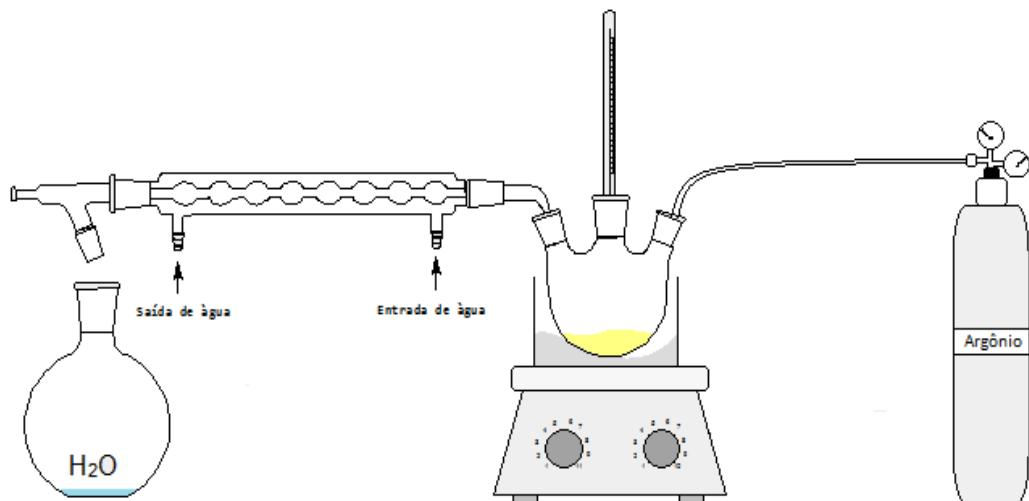
Para a síntese dos polímeros de glicerol utilizou-se glicerol bidestilado (Dinâmica-Química contemporânea Ltda.), anidrido maleico (VETEC, 99% pureza), ácido succínico (Proquimicos, 99% pureza) e Estanho (II) 2-etyl-hexanoato (Sigma-Aldrich) como catalizador. Para determinação do número ácido utilizou-se uma solução de fenolftaleína (Química Moderna) em álcool etílico (Química Moderna).

Os nanowhiskers de celulose foram obtidos a partir do algodão comercial, com ácido sulfúrico (Química Nova, 98% pureza). A madeira utilizada na colagem foi a Angelim-pedra (*Hymenolobium petraeum* Ducke).

## 4.2. Métodos

### 4.2.1. Síntese polímeros de glicerol

A síntese dos polímeros de glicerol, foi conduzida via reação de poli condensação, utilizando-se um balão de fundo redondo (500 ml) equipado com um agitador. A temperatura foi mantida em 120°C, sob atmosfera de argônio e 15 $\mu$ L de estanho (II) 2-etyl-hexanoato como catalizador, conforme apresentado no esquema da Figura – 5.



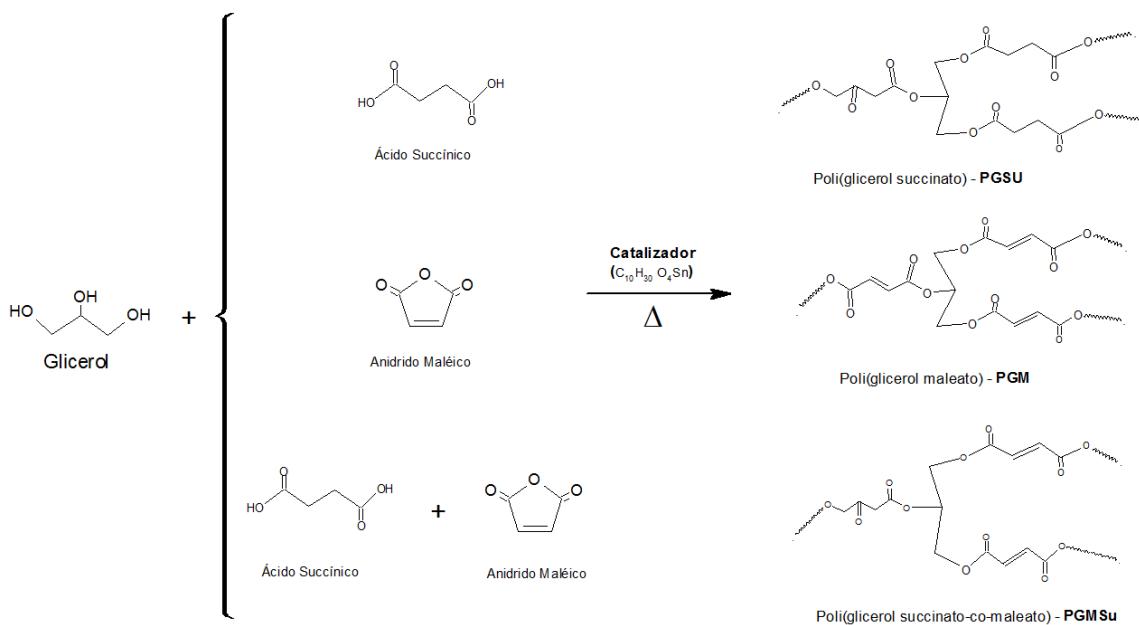
**Figura 5-** Esquema da reação de policondensação utilizada para produção dos polímeros de glicerol

O andamento da reação foi acompanhado através do cálculo do número ácido do polímero. O número ácido consiste em a quantidade em massa (mg) de hidróxido de sódio (KOH) que é necessário para neutralizar uma grama de ácido. O acompanhamento da evolução do número ácido é importante para evitar que o polímero reticule dentro do reator. O número ácido é calculado através da titulação de amostras de polímero (1g) dissolvida em uma solução de 1:1:2 de álcool isso-propílico, acetona e tolueno, respectivamente, com KOH 0.1N. Nesse processo, foi utilizado um titulador automático (Metroohm Dosimat Plus, modelo 865) e fenolftaleína como indicador.

Cada reação foi conduzida utilizando-se uma proporção molar adequada de reagentes, respeitando-se a proporção estequiométrica de 1:1, dos grupos [OH]: [COOH], e as razões molares utilizadas na síntese (Tabela – 1). Um esquema da reação de policondensação é apresentado na Figura – 6.

**Tabela 1-** Proporção de reagentes utilizados na reação de policondensação

| Reagentes          | Glicerol | Ácido Succínico | Anidrido Maleico | Abreviação |
|--------------------|----------|-----------------|------------------|------------|
| Proporção (em mol) | 1/4      | 3/8             | -                | PGSu       |
|                    | 1/3      | -               | 3/6              | PGM        |
|                    | 1/3      | 1/4             | 1/4              | PGMSu      |



**Figura 6-** Esquema reação de policondensação de polímeros de glicerol

A reação foi interrompida quando o número ácido calculado estava próximo do número ácido crítico teórico de cada polímero, originando assim um pré-polímero. Esse pré-polímero foi utilizado para colagem das placas de madeira e produção de amostras para caracterizações, bem como, para etapa em que se adiciona os nanowhiskers de celulose.

#### 4.2.2 Preparação e caracterizações dos Nanowhiskers de celulose

A obtenção de nanowhiskers de celulose (NWC) se deu via utilização de ácidos fortes, conforme diretrizes gerais do procedimento reportado por Dong *et al.*, 1998. com algumas modificações. Brevemente, para hidrólise ácida a razão de fibras de algodão em volume de solução aquosa de ácido sulfúrico (1:1) foi de (1:20), sob agitação constante a 45°C, promovendo a quebra das cadeias de celulose da fase amorfa.

Depois da extração dos NWC, as amostras foram centrifugadas à 3000 rpm em centrifuga (Centerium Scientific K3 Series) por 15 minutos para retirada do sobrenadante ácido, sendo o processo repetido por duas vezes. Em seguida, as amostras seguiram para diálise em membrana por 24h, sob fluxo contínuo de água para eliminação de resíduos do

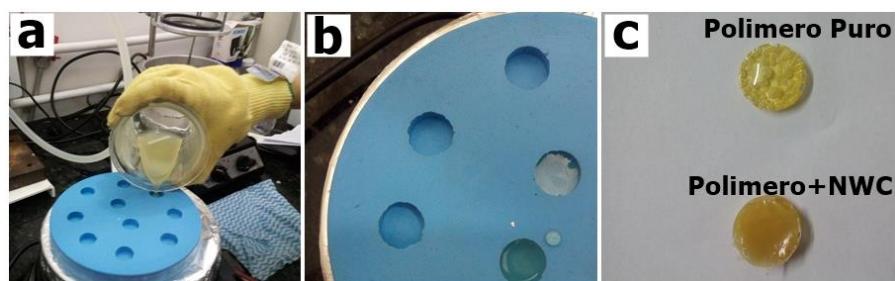
processo de extração e até que o material atingisse pH neutro. Por fim, o material foi disperso em água e liofilizado

Os nanowhiskers de celulose foram caracterizados através de Microscopia de Força Atômica (AFM), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e Termogravimetria (TG).

#### 4.2.4 Preparação do adesivo (Polímeros de glicerol puros e com nanowhiskers de celulose)

No caso do adesivo com adição de NWC, a preparação foi feita a partir da mistura do pré-polímero de glicerol e os nanowhiskers de celulose liofilizados. O pré-polímero foi aquecido à 70°C, para adquirir fluidez, e os nanowhiskers de celulose foram adicionados aos poucos para garantir uma dispersão homogênea. A proporção de nanowhiskers de celulose no adesivo foi de 5, 10 e 20% (m/m), afim de, avaliar sua influência nas propriedades finais do adesivo.

O processo de cura ocorreu em estufa à vácuo, por 48h à 120°C, no qual obteve-se amostras de aproximadamente 2g, utilizadas para caracterização térmica e química (Fig.7). No caso dos polímeros sem adição de nanowhiskers de celulose, a cura ocorreu nas mesmas condições. Na Tabela 2 é apresentada a nomenclatura adotada para as diferentes amostras.

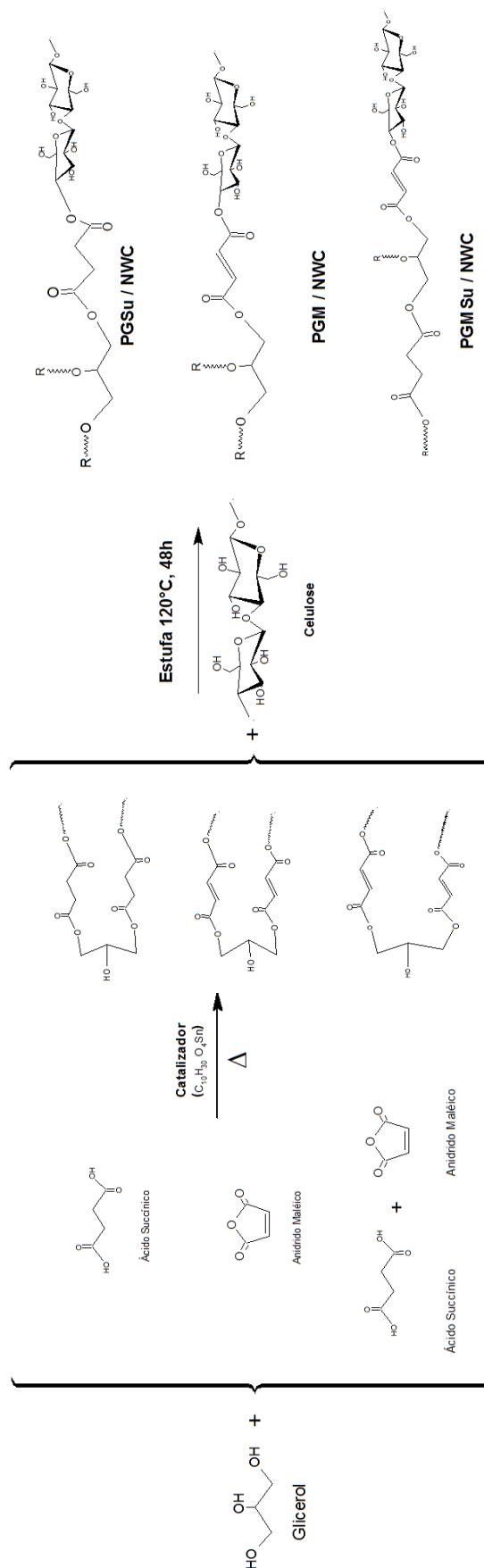


**Figura 7-** Etapa de preparação do polímero de glicerol: a) pré-polímero + NWC; b) polímero antes da cura; c) polímero curado

**Tabela 2-** Nomenclatura dos polímeros de glicerol

|                             | 5% NWC              | 10% NWC              | 20% NWC              |
|-----------------------------|---------------------|----------------------|----------------------|
| Poli (glicerol succinato)   | PGSU <b>5% NWC</b>  | PGSU <b>10% NWC</b>  | PGSU <b>20% NWC</b>  |
| Poli (glicerol maleato)     | PGM <b>5% NWC</b>   | PGM <b>10% NWC</b>   | PGM <b>20% NWC</b>   |
| Poli (succinato-co-maleato) | PGMSU <b>5% NWC</b> | PGMSU <b>10% NWC</b> | PGMSU <b>20% NWC</b> |

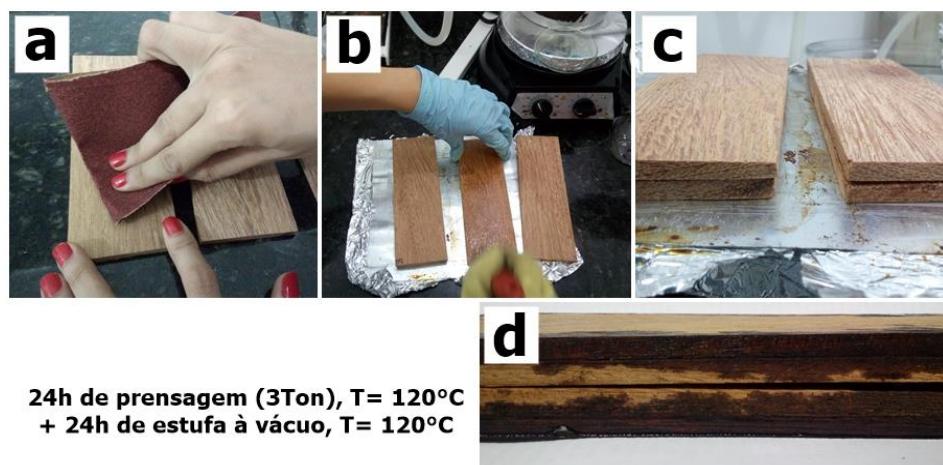
Um esquema da estrutura molecular dos polímeros após a adição dos nanowhiskers de celulose é apresentado na Figura 8.



**Figura 8-** Esquema reação de policondensação de polímeros de glicerol com adição de nanowhiskers de celulose

#### 4.2.5 Colagem

No processo de colagem, foi utilizado madeira (*Angelim-pedra*) como substrato. As placas de madeira foram lixadas com lixa grão #80, própria para madeira (Fig-9a). Em seguida, a superfície foi limpa e então foi feita a adição do adesivo utilizando-se um pincel (Fig-9b). Após isso, as placas de madeira foram presadas com carga de 3 toneladas à 120°C, durante 24h (Fig-9c). Por fim, as placas foram levadas para estufa também a 120°C durante mais 24h, até concluir o processo de cura (Fig-9d). A Figura - 9 exemplifica as etapas do processo de colagem.



**Figura 9-** Etapa de colagem das placas de madeira com o adesivo à base de ácidos poliméricos de glicerol

#### 4.3 Caracterização do adesivo e dos nanowhiskers de celulose (NWC)

##### 4.3.1 Microscopia de Força Atômica – AFM

A morfologia dos nanowhiskers de celulose (NWC) foi avaliada no equipamento Shimadzu, modelo SPM 9600. As imagens de AFM foram obtidas no modo dinâmico, com uma taxa de varredura de 1Hz com ponta de Si com raio de curvatura inferior a 10nm. Uma gota da solução diluída de nanowhiskers de celulose (C= 0,001%) foi depositada sobre uma lâmina de mica (1 cm<sup>2</sup>) e seca a temperatura ambiente antes da análise.

##### 4.3.2 Método não-isotérmico Flynn Wall-Ozawa - Termogravimetria – TG

As análises térmicas foram realizadas no equipamento Shimadzu, modelo DTG-60H, com taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20°C/min, atmosfera de nitrogênio com fluxo de gás de 50 mL/min, partindo-se da temperatura ambiente até 600°C. As amostras consistiram em pequenos grânulos com massa entre 10-15mg em cadinhos de alumina.

A estabilidade térmica dos polímeros de glicerol com e sem adição de nanowhiskers de celulose foi avaliada através da energia de ativação ( $E_a$ ) da reação de degradação, obtida por meio de estudo cinético Flynn-Wall-Ozawa (FLYNN, 1997; OLIVEIRA et al., 2012; OZAWA, 1965). Além da energia de ativação foram calculados outros parâmetros cinéticos como a ordem de reação ( $n$ ).

Resumidamente, quando um polímero sofre uma decomposição não isotérmica a uma taxa de aquecimento constante ( $\beta = dT / dt$ ), os eventos de decomposição térmica podem ser descritos por:

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = \beta \frac{d\alpha(T)}{dT} = f(\alpha)A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$$

Equação 1

Onde  $d\alpha(t) / dt$  é a taxa de tempo de decomposição do polímero ( $\alpha$  sendo a fração que sofre a decomposição, também conhecida como o grau de conversão), A é o fator pré-exponencial, E é a energia de ativação do processo de degradação, R a constante de gás e T é a temperatura absoluta à qual ocorrem os eventos de degradação.

Por meio de uma série de passos matemáticos, a Equação 1 resulta na seguinte expressão:

$$\ln \beta = \ln\left(\frac{AE}{R}\right) - 5.3305 - 1.0516 \frac{E}{RT} - \ln(F(\alpha)) \quad \text{Equação 2}$$

Onde F ( $\alpha$ ) é uma expansão da série de potências para a integração do termo exponencial da Equação 1. Portanto, para um grau de conversão constante ( $\alpha = \text{constante}$ ), o gráfico de  $\ln(\beta)$  versus  $1/T$ , obtido de TG Curvas registradas a várias taxas de aquecimento constantes ( $\beta$ ) deve resultar em uma linha reta cuja inclinação é aproximadamente  $-1.0516E / R$  e interceptação produz o fator pré-exponencial.

Para determinar a ordem de reação ( $n$ ), também conhecida como o expoente de Flynn-Wall-Ozawa, é possível estender a teoria de Avrami (LI et al., 2015) para condições não-isotérmicas:

$$\alpha(T) = 1 - \exp\left[\frac{-k(T)}{\beta^n}\right]$$

Equação 3

Onde, ao tomar-se o logaritmo duplo em ambos os lados da Equação 3, se obtém a seguinte expressão:

$$\ln\{-\ln[1 - \alpha(T)]\} = \ln(A) - \frac{E}{RT} - n\ln(\beta)$$

Equação 4

Assim, um gráfico de  $\ln[-\ln(1 - \alpha(T))]$  versus  $\ln(\beta)$ , que é obtido à mesma temperatura a partir de um número de isotermas tomadas a diferentes taxas de aquecimento, deve produzir linhas retas cujas inclinações terão o valor da ordem de reação (n). A intercepção com o eixo das ordenadas produz o fator pré-exponencial (A) (HENRIQUE et al., 2015; OZAWA, 1992).

#### 4.3.3. Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

O comportamento térmico dos polímeros de glicerol com e sem adição de nanowhiskers foi avaliado usando um equipamento SHIMADZU modelo DSC60Plus. Amostras com cerca de 7 mg foram aquecidas a partir de -50°C até 300°C usando uma taxa de aquecimento de 5°C/min.

#### 4.3.4 Caracterização Mecânica por cisalhamento sob tração

Os ensaios mecânicos foram realizados de acordo com a norma ASTM D907. Para os ensaios de cisalhamento sob tração, utilizou-se uma máquina universal de ensaios mecânicos modelo AG-X 10kN da Shimadzu, com velocidade de ensaio de 0,5 mm/min, temperatura de 21°C e área útil de 5,5 cm<sup>2</sup>. As propriedades avaliadas foram: Tensão de cisalhamento (MPa) e deslocamento (mm). Para cada ensaio, 8 corpos de prova foram utilizados, reportando-se a média e desvio padrão.

#### 4.3.5 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR

Todas as amostras foram maceradas e peneiradas em peneira ABNT 80# (mesh - 32  $\mu\text{m}$ ) e depois pesadas e separadas para as análises. Para essa caracterização, o equipamento utilizado foi espectrofotômetro Shimadzu Fourier Transform Infrared Spectrophotometer, modelo IR Prestige-21 IR Affinity-1 FTIR-8400S (Kyoto, Japan), no modo de transmissão (ATR), onde foram obtidos os espectros de absorção no infravermelho com comprimento de onda de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$  e com resolução de 1  $\text{cm}^{-1}$ . Cada amostra passou por 64 varreduras.

#### **4.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV**

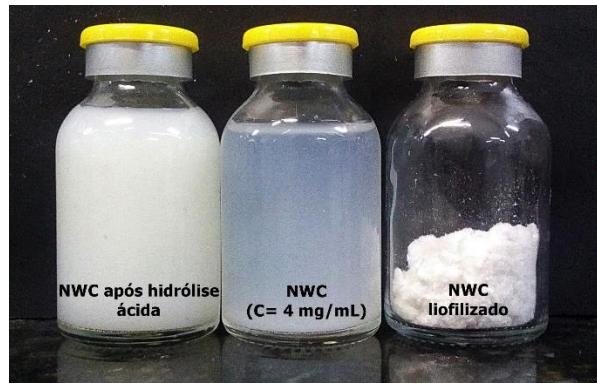
A superfície de fratura dos corpos de prova usados no ensaio de Cisalhamento sob tração, foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), no equipamento Zeiss, modelo LEO 1430 com voltagens de 10, 11 e 15 kV. As amostras, com dimensões de 1 $\text{cm}^2$ , foram recobertas com ouro utilizando-se o equipamento EMITEC K550X.

### **5. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

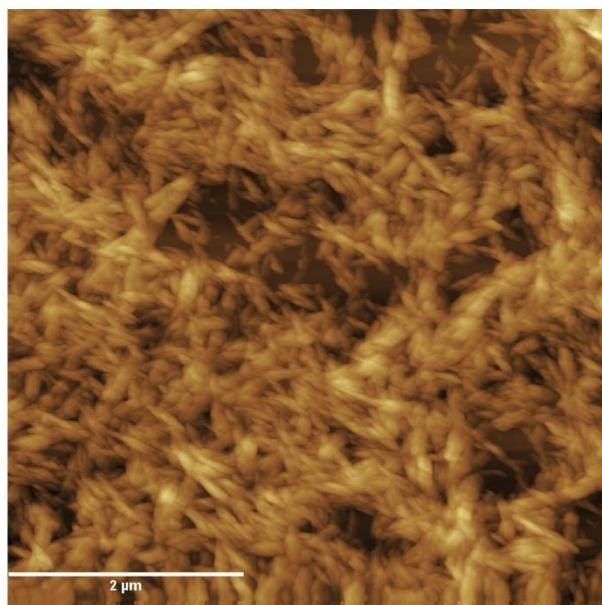
#### **5.1 Microscopia de Força Atômica**

A avaliação da morfologia dos nanowhiskers por microscopia de força atômica é fundamental, pois, as propriedades apresentadas pelo adesivo irão depender da estrutura em que o material celulósico se encontra (Fig. 10).

Através das imagens obtidas, pode-se constatar que a morfologia apresentada é característica de nanowhiskers de celulose, no qual tem-se estruturas alongadas na forma de agulhas com diâmetro inferior ao comprimento longitudinal (DE MORAIS TEIXEIRA et al., 2010). Pode-se concluir também que a hidrólise ácida não provocou a formação de estruturas particuladas, cuja as propriedades são diferentes das apresentadas pelos nanowhiskers de celulose.



**Figura 10-** Nanowhiskers de celulose, da esquerda para direita: após a dialise, diluído e liofilizado



**Figura 11-** Micrografia de força atômica dos nanowhiskers de celulose

## 5.2 Método não-isotérmico Flynn- Wall- Ozawa

A cinética de decomposição térmica foi avaliada utilizando-se o método Flynn-Wall-Ozawa (F-W-O). Através desse método é possível determinar a energia de ativação ( $E_a$ ) dos polímeros de glicerol puros e com adição de nanowhiskers de celulose. Avaliando os resultados de maneira geral, é possível considerar valores de energia de ativação coerentes a partir de 30% de conversão ( $\alpha$ ). Entre 10-30% de  $\alpha$  tem-se uma variação desproporcional que pode ser referente a decomposição de voláteis mais leves e até mesmo eliminação de água. O método isoconvesional F-W-O assume que as taxas de conversão podem ser diferentes em cada parte da conversão global, o que pode ocasionar

uma alteração na energia de ativação ao longo da transformação analisada (CASTELLÓ; DWECK; ARANDA, 2011).

A energia de ativação é calculada através a da inclinação das curvas  $\ln(\beta)$  versus  $1000T^{-1}$ . Onde está relacionada a porcentagem em massa de polímero convertida ( $\alpha$ ) numa dada faixa logarítmica da taxa de aquecimento ( $\beta$ ) em relação ao inverso da temperatura absoluta ( $T^{-1}$ ) para cada análise de temperatura.

Os gráficos referentes a cada polímero (ver Figuras 27-29, Apêndices), apresentam mudanças na inclinação das retas além do distanciamento do paralelismo entre elas. De maneira geral, coeficientes angulares menores resultam em menores energias de ativação, e referem-se a processos de volatilização. Esse comportamento pode ser notado em todos os polímeros, na faixa entre 10 e 30% de conversão, em temperaturas próximas àquela característica de volatilização do componente majoritário, o glicerol (LEIVA; CRNKOVIC; SANTOS, 2006).

Os maiores coeficientes de inclinação, por sua vez, indicam maiores energias de ativação. Nota-se, com exceção do PGMSU, que esse comportamento ocorre na faixa de 40-90% de conversão. Nessa fase as reações químicas de degradação competem com o processo de volatilização, acarretando as maiores energias.

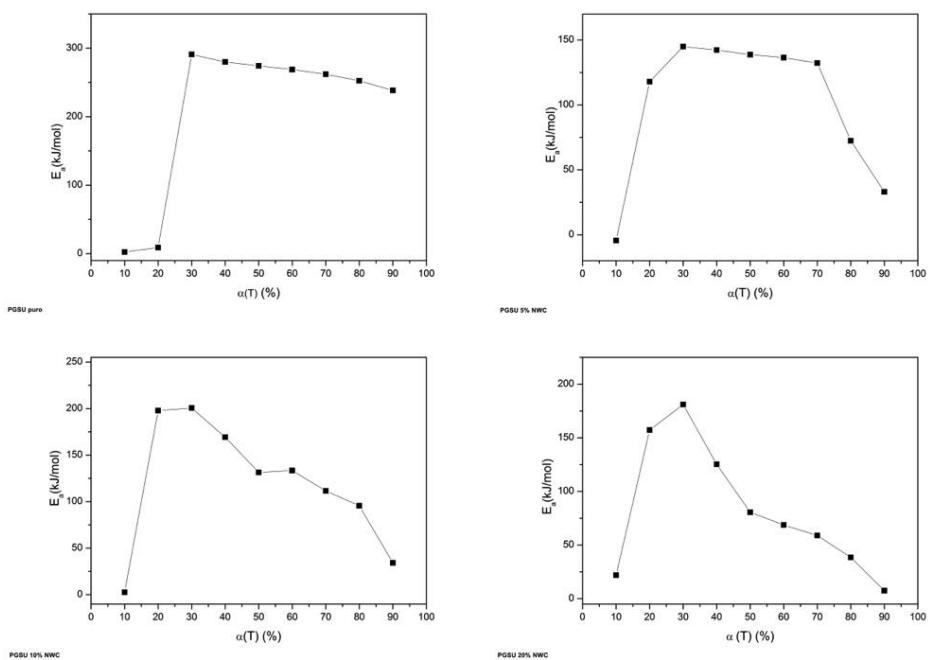
Com a adição de nanowhiskers de celulose, nota-se no PGSU por exemplo, que as retas se mantêm próximas e com um paralelismo acentuado, e que esse paralelismo tende a se desfazer com o aumento da concentração de NWC. Isso evidencia que a adição de nanowhiskers proporcione uma ampliação da faixa de temperatura em que as reações de decomposição térmicas acontecem. Algo semelhante, ocorre no poli (glicerol maleato).

Outra característica a ser notada, é que a concentração de 20% de nanowhiskers de celulose, proporciona variações drásticas na inclinação das retas em todos os polímeros. Talvez o motivo, seja o aumento da complexidade das reações de decomposição térmica causado pela quantidade desse material.

Para o PGSU puro a máxima energia de ativação é cerca de 280 kJ/mol. Castelló *et al.*, apresentaram valores em torno de 107 kJ/mol para o glicerol puro, no qual o processo de decomposição desse composto consiste em reações físicas de volatilização (CASTELLÓ; DWECK; ARANDA, 2011). Além disso, as quebras das ligações presentes em moléculas de glicerol requerem uma menor energia quando comparadas às ligações cruzadas com o ácido succínico, que foram consolidadas durante a reação de polimerização. Além disso, nota-se que entre 30-90% de  $\alpha$  há uma diminuição

proporcional da energia de ativação, indicativo de que apenas reações químicas de decomposição estão ocorrendo sem concorrência com fenômenos de volatilização.

Com a adição de nanowhiskers de celulose pode-se observar o estabelecimento de um padrão na curva de  $E_a$  versus  $\alpha$ , exceto quando a proporção é de 5% de NWC. Neste último caso, a energia de ativação diminui para 146 kJ/mol entre 30-70% de conversão, representando uma diminuição de pouco mais da metade se comparado com o PGSU puro. De maneira contraditória, a adição de 10 e 20% de NWC eleva os valores de energia de ativação para 200 e 182 kJ/mol a 30% de conversão, respectivamente. Além disso, ainda avaliando a influência dessas concentrações, a diminuição da energia de ativação conforme o grau de conversão aumenta para 90%, ocorre de maneira gradual passando para 34 e 7 kJ/mol, respectivamente. Sendo assim, no caso da cinética de degradação térmica, a adição de nanowhiskers de celulose influencia de modo significante, auxiliando na diminuição da energia de ativação das reações de degradação. Essa diminuição está intimamente ligada à facilidade de a quebra de ligações ser facilitada à medida que se adiciona os NWC, que estão ligados aos segmentos de cadeia do PGSU, atuando como sítios aceleradores da degradação térmica.

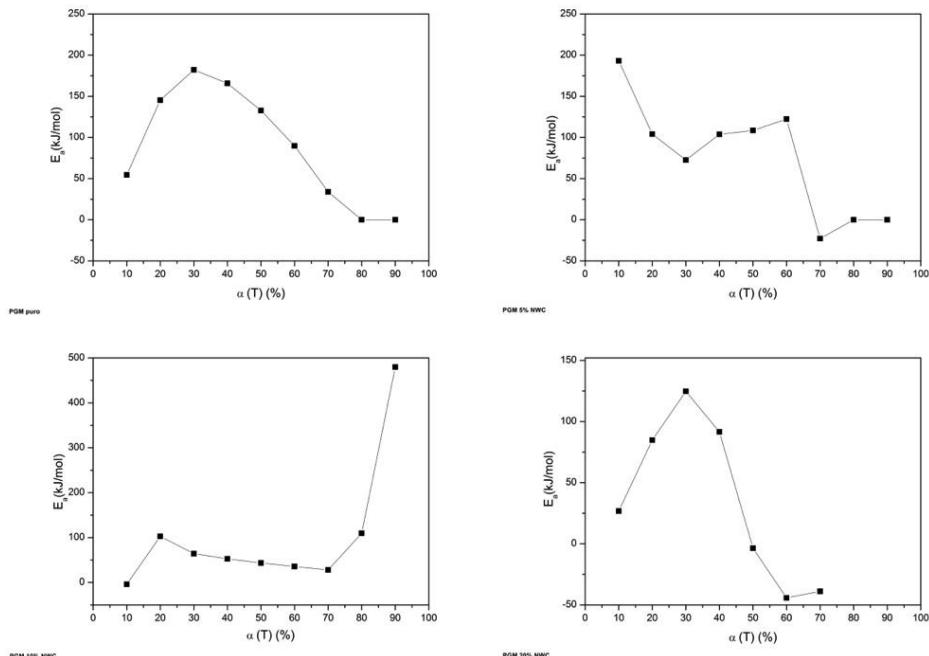


**Figura 12 - Curva de Energia de ativação ( $E_a$ ) versus grau de conversão ( $\alpha$ ) do PGSU com adição de NWC**

No caso do PGM puro o perfil  $E_a$  versus  $\alpha$  apresenta-se coerente com os perfis de polímeros usuais. Em baixos graus de conversão tem-se baixas energias de ativação referente a reações de quebra de ligações fracas. A maior  $E_a$  acontece em 30% de

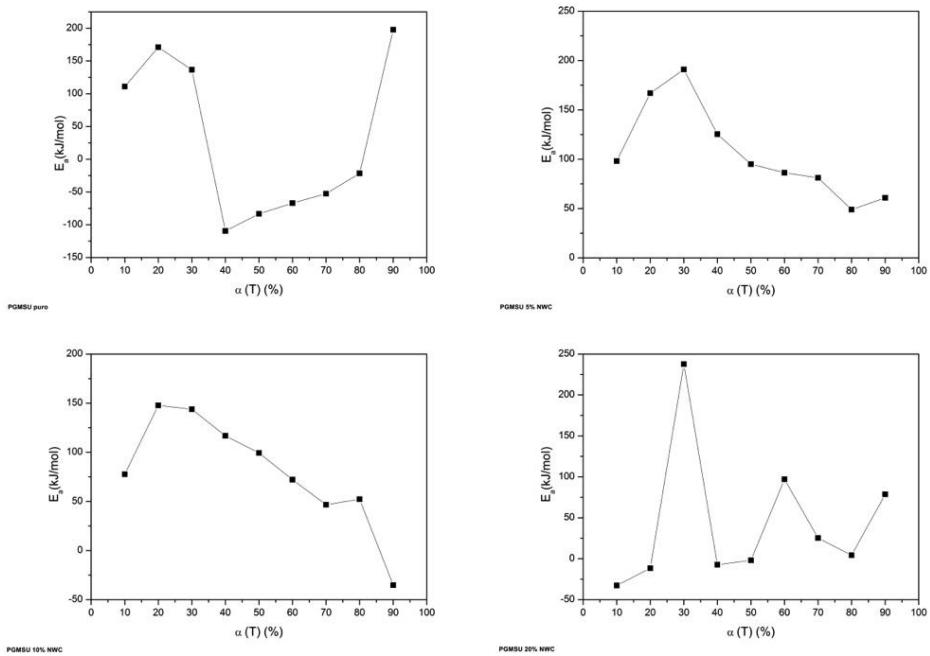
conversão, ocorrendo uma diminuição gradual até 70% de  $\alpha$ , referindo-se a quebra de ligações cruzadas. Os menores valores de  $E_a$  são obtidos nos últimos estágios de decomposição, no qual não há mais a quebra de ligações.

Com a adição de nanowhiskers de celulose tem-se uma oscilação da  $E_a$ , não havendo uma correlação à medida que a conversão ocorre. Pode-se notar apenas que as energias de ativação a partir de 20% de conversão são em torno de 100kJ/mol independente das concentrações.



**Figura 13** - Curva de Energia de ativação ( $E_a$ ) versus grau de conversão ( $\alpha$ ) do PGM com adição de NWC

No caso do copolímero PGMSU, não é possível notar um perfil bem definido ou até mesmo intermediário entre os apresentados pelo PGM ou PGSU. A adição de 5 e 10% de NWC gera um aumento na energia de ativação entre 10 e 30% de  $\alpha$ . A partir de 30% até 90% de conversão a tendência é ocorrer a diminuição drástica da energia de ativação. A adição de 20% de NWC não apresenta coerência com relação aos valores de  $E_a$ , apresentando um comportamento oscilatório. De maneira geral, no caso do PGMSU, é difícil determinar uma energia de ativação ou até mesmo um perfil para tal, uma vez que a cinética de degradação de um copolímero segue reações químicas complexas e simultâneas.



**Figura 14** - Curva de Energia de ativação ( $E_a$ ) versus grau de conversão ( $\alpha$ ) do PGMSU com adição de NWC

Portanto, pode-se concluir que o aumento da concentração de nanowhiskers de celulose provoca a diminuição da  $E_a$  dos polímeros. Isso indica que esse reforço atua como um catalisador térmico, que acelera os processos de cisão das cadeias principais das cadeias reticuladas dos polímeros.

### 5.3 Calorimetria Exploratória Diferencial

A calorimetria exploratória diferencial foi conduzida com a finalidade de identificar algumas propriedades térmicas dos polímeros de glicerol, tais como as temperaturas de transição vítreia ( $T_g$ ).

O PGSU, por ter uma cadeia mais flexível com uma maior mobilidade, apresenta  $T_g$  em torno de 4°C. No caso do PGM por possuir ligações duplas, que conferem rigidez durante ao processo de reticulação, apresenta transição vítreia em torno de 40°C e uma segunda relaxação em 150°C.

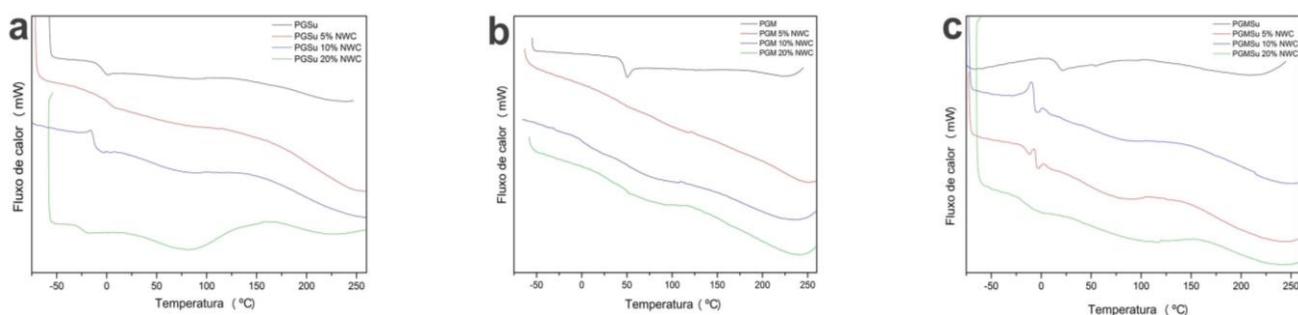
Nos polímeros do poli(glicerol succinato) (PGSU puro) (Fig. 15a), a redução mais significativa da temperatura vítreia ocorreu com a adição de 20% de NWC, passando de 4,2 para -20°C, respectivamente. A diminuição nessa temperatura ocorreu possivelmente devido hidrofobicidade conferida pela presença dos grupos hidroxílicos, distribuídos na superfície dos nanowhiskers de celulose. Isso acarreta numa espécie de água residual, que

atua como plastificante, como já é reportado na literatura. (PEREIRA et al., 2014; SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010). No caso do PGM (Fig. 15b), não há deslocamento da transição vítreo. Essa última transição, é referente a flexibilidade adquirida quando ocorre a hidratação de grupos de anidrido maleico que não reagem, formando assim ácido maleico (MCCARRON et al., 2004).

O PGMSU possui um comportamento intermediário entre os polímeros de origem, no qual a transição vítreo do polímero puro é próxima a Tg do PGM e a diminuição das Tgs ocorre de maneira semelhante à diminuição no PGSU.

A incorporação dos NWC nesses polímeros deslocou a transições vítreas para temperaturas mais baixas, exceto nos poliésteres à base de anidrido maleico (PGM).

Outro evento que deve ser ressaltado é o referente a evaporação de água, ocorrendo entre 80-100°C e estão presentes apenas nos polímeros de glicerol com nanowhiskers de celulose.



**Figura 15** - Curvas obtidas através por Calorimetria Diferencial Exploratória do PGSU (a), PGM (b) e PGMSU (c) respectivamente

Outra demonstração é a redução do tempo de cura desses polímeros, passando de 48h nos polímeros puros para 24-30h nos polímeros com nanowhiskers de celulose. Outros autores relatam a forte influência de reforços que conferem hidrofolicidade a matriz agindo como plastificantes (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010).

**Tabela 3** - Temperatura de transição vítreo (Tg) dos polímeros de glicerol com e sem NWC

| Tg (°C)            |    | Tg (°C)             |      | Tg (°C)              |      |
|--------------------|----|---------------------|------|----------------------|------|
| <b>PGM</b>         | 50 | <b>PGSU</b>         | 4,2  | <b>PGMSU</b>         | 20   |
| <b>PGM 5% NWC</b>  | 51 | <b>PGSU 5% NWC</b>  | 5,3  | <b>PGMSU 5% NWC</b>  | -4   |
| <b>PGM 10% NWC</b> | 53 | <b>PGSU 10% NWC</b> | -1,5 | <b>PGMSU 10% NWC</b> | -3,5 |
| <b>PGM 20% NWC</b> | 54 | <b>PGSU 20% NWC</b> | -20  | <b>PGMSU 20% NWC</b> | -7   |

#### 5.4 Caracterização Mecânica por cisalhamento sob Tração

As curvas de tensão versus deformação dos polímeros de glicerol, puro e com a adição de NWC, estão apresentadas nas Figuras 16-18. A Tabela 4 apresenta os valores

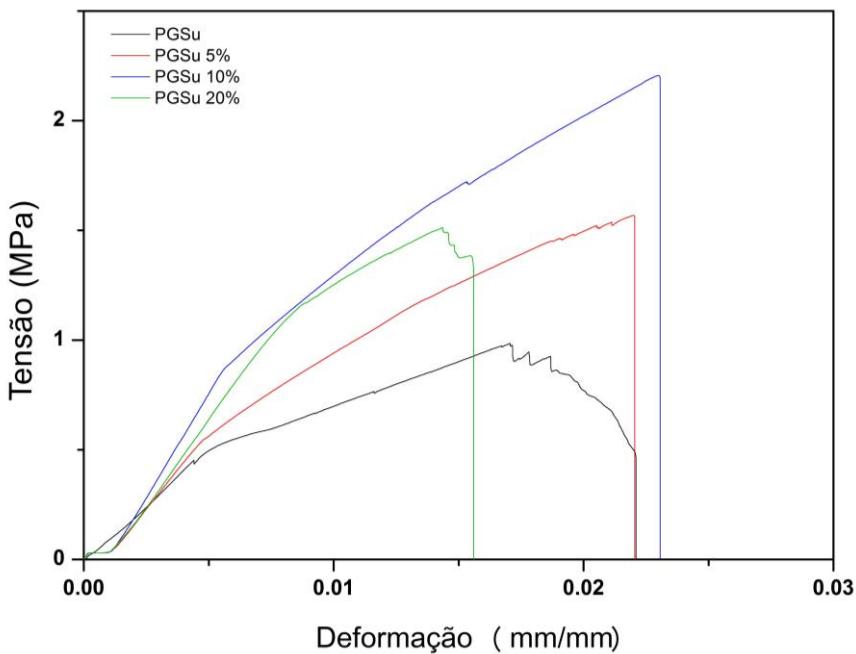
médios e o desvio padrão da máxima tensão e deformação de cisalhamento, partindo de uma amostragem de 8 corpos de prova.

Observa-se que os polímeros à base de poli(glicerol succinato) (Fig. 16), apresentam um valor de tensão relativamente inferior àqueles de poli (glicerol maleato) (Fig. 17). Nesse caso, os polímeros à base de anidrido maleico apresentam uma cadeia mais rígida, devido a presença do átomo de oxigênio e as ligações duplas. Teoricamente, a presença de uma certa quantidade de anidrido maleico residual, que não reagiu completamente, pode favorecer o aumento dessa rigidez. Esses dois fatores auxiliam na rigidez do polímero e proporcionam um aumento na tensão necessária para ocorrer o rompimento. Além disso, estes resultados corroboram com a superfície de fratura exibida pelos corpos de prova unidos com PGM, uma vez que a falha ocorre no substrato, devido à alta resistência do adesivo.

O PGSU possui uma cadeia semelhante à do poli(glicerol sebacato), entretanto, com menos carbonos o que o torna mais linear. Essa característica, possibilita uma maior tendência ao alinhamento de alguns segmentos de cadeias, promovendo assim a deformação e a diminuição na tensão de cisalhamento (LI et al., 2012).

Com a adição de nanowhiskers de celulose, pode-se notar que nem sempre há uma correlação entre a alteração de alguma propriedade em função da concentração de NWC. Por exemplo, a adição de 5 e 10% de NWC ao PGSU proporcionou um aumento na deformação de cisalhamento, enquanto que a adição de 20% causou uma brusca diminuição nessa propriedade. Nesse caso, o aumento considerável da viscosidade do polímero de glicerol em função da maior concentração de NWC, não favorece uma boa interação entre o substrato e o adesivo, comprometendo assim, resultando também uma diminuição na deformação.

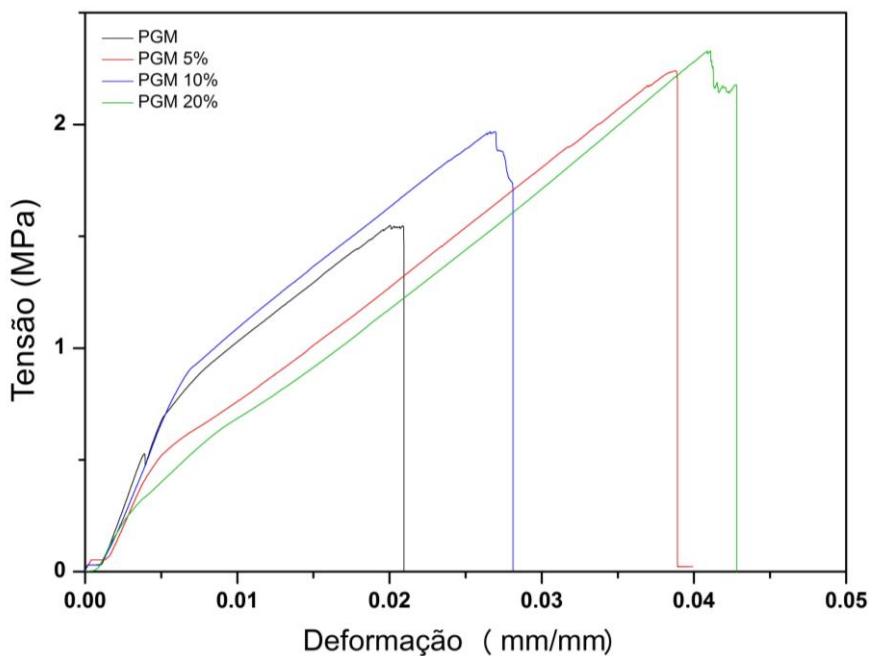
Nota-se ainda, que a adição de NWC provoca um aumento na tensão máxima de cisalhamento do PGSU, resultado de um possível aumento na rigidez desse polímero.



**Figura 16** - Curva Tensão *versus* deformação do poli (glicerol succinato) com adição de nanowhiskers de celulose

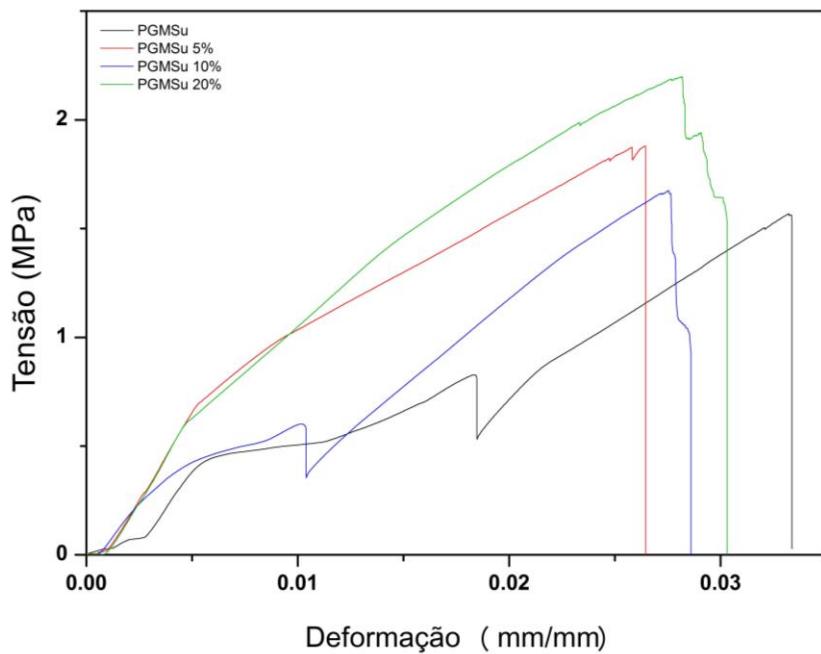
No caso dos poli(glicerol maleato) com nanowhiskers de celulose (Fig. 17), mais especificamente com 10% de NWC, a deformação e a tensão são ligeiramente inferiores aquelas apresentadas pelo PGM com 5 e 20% de NWC, quando o resultado esperado seria um comportamento intermediário a estas duas concentrações. Mais uma vez, isso pode estar atrelado ao fato da colagem não ter sido realizada de forma efetiva. Em linhas gerais, pode-se dizer que a adição de NWC favoreceu maior deformação do PGM, com exceção da amostra com 10% de NWC.

Os NWC favorecem a diminuição da rigidez do PGM, seja pela maior densidade de radicais hidroxílicos, o que acarreta na diminuição de grupos anidrido que não reagiram, ou até mesmo, por esses radicais promoverem uma reticulação mais “aberta” permitindo assim, uma maior facilidade para alinhar as cadeias durante a solicitação mecânica.



**Figura 17** - Curva Tensão *versus* deformação do poli (glicerol maleato) com adição de nanowhiskers de celulose em

O copolímero, PGMSU, apresenta um comportamento bem distinto dos polímeros de origem, principalmente quando é feita a adição de NWC (Fig. 18). Nesse caso, ocorre uma diminuição gradativa na deformação à medida que a concentração de NWC diminui. Em contrapartida, o PGMSU com a adição de NWC apresentam uma tensão de cisalhamento superior ao polímero puro. Sendo assim, baseado nos comportamentos anteriores, pode-se dizer que os mecanismos que alteram as propriedades desse polímero são complexos. Dependendo da influência dos segmentos de poli (glicerol succinato) pode resultar alteração na deformação, maior maleabilidade e do poli (glicerol maleato) pode conferir maior rigidez, e consequentemente, maior adesão.



**Figura 18** - Curva Tensão *versus* deformação do poli (glicerol succinato) com adição de nanowhiskers de celulose

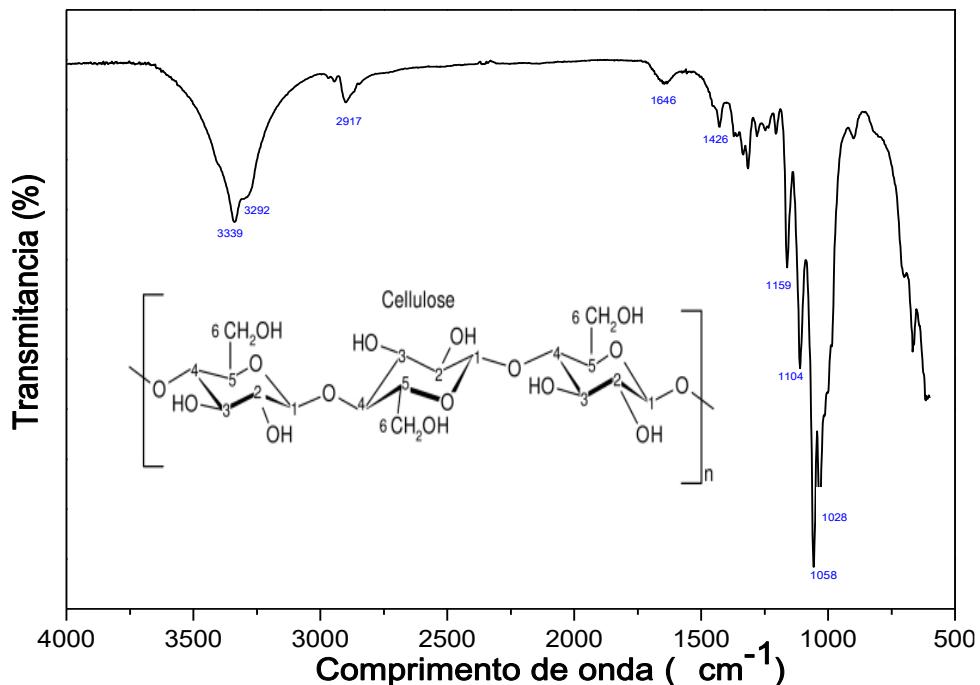
**Tabela 4**- Valores médios da Tensão e deformação máxima de cisalhamento

|                      | Máx. Tensão de Cisalhamento (MPa) | Deformação de Cisalhamento Máximo (mm/mm) |
|----------------------|-----------------------------------|---|
| <b>PGSU</b>          | $0,97 \pm 0,208$                  | $0,023 \pm 0,009$                         |
| <b>PGSU 5% NWC</b>   | $3,59 \pm 0,305$                  | $0,021 \pm 0,003$                         |
| <b>PGSU 10% NWC</b>  | $3,98 \pm 0,609$                  | $0,024 \pm 0,005$                         |
| <b>PGSU 20% NWC</b>  | $3,507 \pm 0,362$                 | $0,014 \pm 0,004$                         |
| <b>PGM</b>           | $1,53 \pm 0,124$                  | $0,02 \pm 0,004$                          |
| <b>PGM 5% NWC</b>    | $3,66 \pm 0,607$                  | $0,018 \pm 0,006$                         |
| <b>PGM 10% NWC</b>   | $4,10 \pm 0,446$                  | $0,02 \pm 0,003$                          |
| <b>PGM 20% NWC</b>   | $4,01 \pm 0,798$                  | $0,032 \pm 0,006$                         |
| <b>PGMSU</b>         | $3,46 \pm 0,475$                  | $0,03 \pm 0,005$                          |
| <b>PGMSU 5% NWC</b>  | $3,19 \pm 0,635$                  | $0,021 \pm 0,005$                         |
| <b>PGMSU 10% NWC</b> | $4,15 \pm 0,241$                  | $0,027 \pm 0,005$                         |
| <b>PGMSU 20% NWC</b> | $4,10 \pm 0,507$                  | $0,028 \pm 0,004$                         |

## 5.5 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR

O espectro de FTIR dos nanowhiskers de celulose de pós-liofilização (Fig. 19), foi obtido afim de identificar suas bandas características e compará-las com os espectros dos polímeros no qual havia a adição desse constituinte. Os espectros de FTIR dos

polímeros de glicerol puros e com diferentes concentrações de NWC são apresentados na Figura 20.

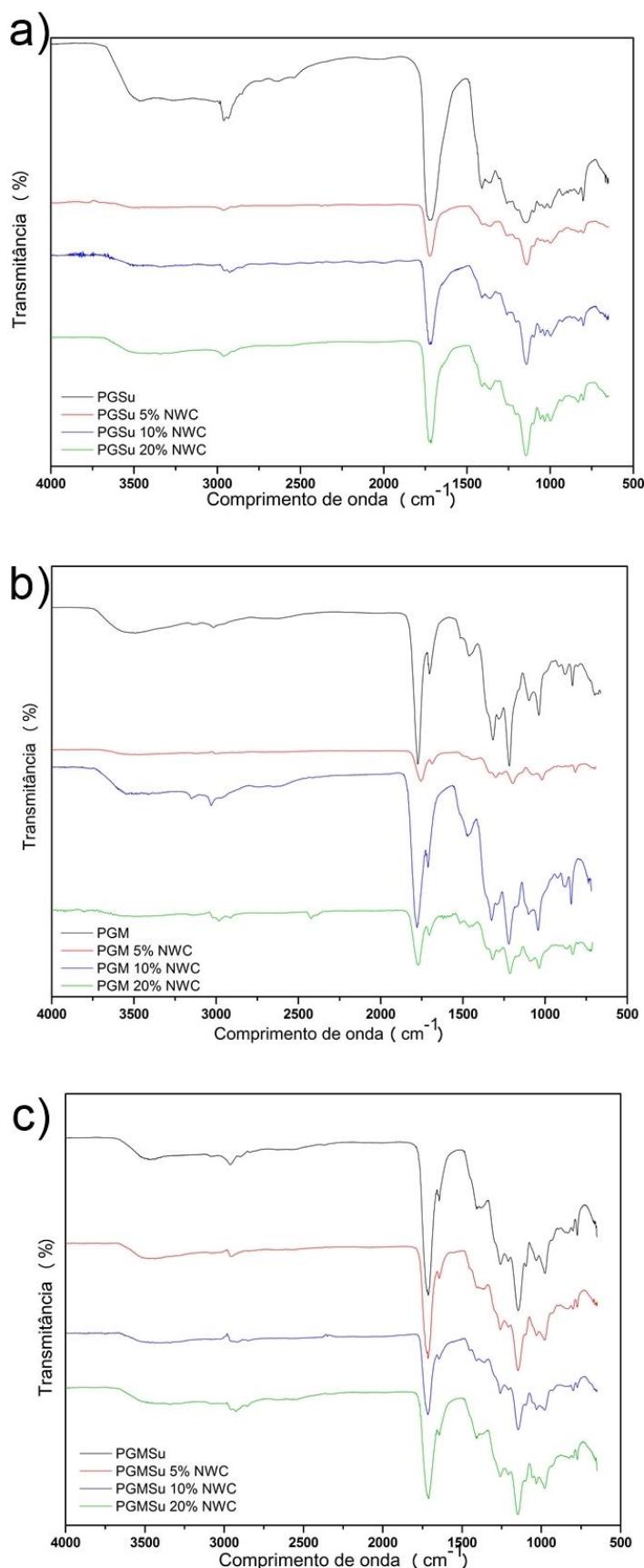


**Figura 19** - Espectro na região do infravermelho dos nanowhiskers de celulose

As bandas em 1028 e 1058 cm<sup>-1</sup> são atribuídos a ligação (C – O) localizados nas posições 3 e 6 da cadeia celulósica, 1104 cm<sup>-1</sup> indica ligação C – H de álcool, em 1159 cm<sup>-1</sup> ocorre um alongamento da ligação (C – O – C), encontrado na cadeia da xilose, um dos componentes presentes na celulose. As bandas 1426 e 2917 cm<sup>-1</sup> são bandas de estiramento (C – H) e dos grupos (CH<sub>2</sub>) da celulose cristalina. Em 1646 cm<sup>-1</sup> tem-se os grupos O – H absorvidos, normalmente de moléculas de água. Em 3292 e 3339 cm<sup>-1</sup> encontramos bandas de ligações O – H livre (YI et al., 2008).

As bandas características de ligações ésteres são apresentadas entre 1670-1750 cm<sup>-1</sup> (C = O) e 1020-1280 cm<sup>-1</sup> (C – O), o que corrobora com o que visto no espectro do PGSU (Fig. 20a), PGM (Fig. 20b) e o respectivo copolímero PGMSU (Fig. 20c) puros com bandas entre 1710-1724 cm<sup>-1</sup> e 1060-1250 cm<sup>-1</sup> (Fig. 20). Além disso, apresentam as bandas características de ligações (C – H), entre 2932-2946 cm<sup>-1</sup>. As bandas não intensas em torno de 3460 cm<sup>-1</sup> correspondem aos grupos das hidroxilas encontrados nos polímeros curados, possivelmente resultantes da água da policondensação ou ainda do grupo OH da molécula de glicerol, que mesmo em proporção molar igualitária, não reagiu (BAHARU et al., 2014; CAI; LIU, 2008; MARIANO-TORRES; LÓPEZ-MARURE; DOMIGUEZ-SÁNCHEZ, 2015; XU et al., 2015).

Com adição de 5, 10 e 20% em massa de NWC a banda características de ligações ésteres são encontradas nos espectros em torno  $1715\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C} = \text{O}$ ),  $1115\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C} - \text{O}$ ),  $2930\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C} - \text{H}$ ) e em torno de  $3400\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{O} - \text{H}$ ). As bandas em torno de  $2930\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C} - \text{H}$ ) e  $3400\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{O} - \text{H}$ ) e outro pico em  $1036\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C} - \text{O}$ ) são típicos das ligações celulósicas (TAMMER, 2004). Com o aumento do teor de celulose, têm-se a intensificação da banda  $3400\text{ cm}^{-1}$  referentes aos grupos hidroxilas. Além disso, com exceção do PGM 5% NWC, há também uma redução na intensidade das bandas referentes ao  $\text{C} = \text{O}$ , possivelmente ligada a quebra dessa ligação presentes nos grupos anidridos.



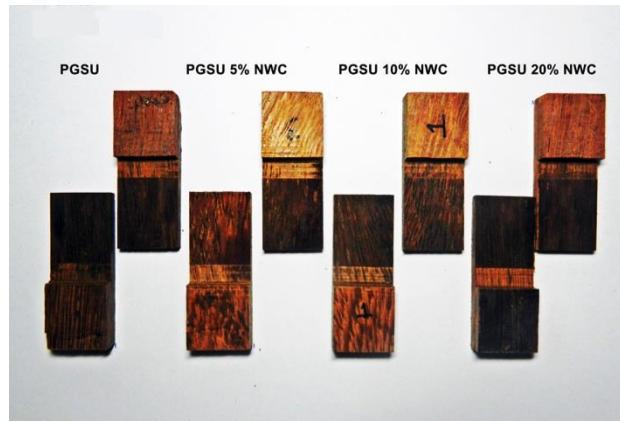
**Figura 20** - Espectro na região do infravermelho dos polímeros PGSU (a), PGM (b) e PGMSU (c) puros e com nanowhiskers de celulose

## 5.6 Avaliação morfológica da superfície de fratura

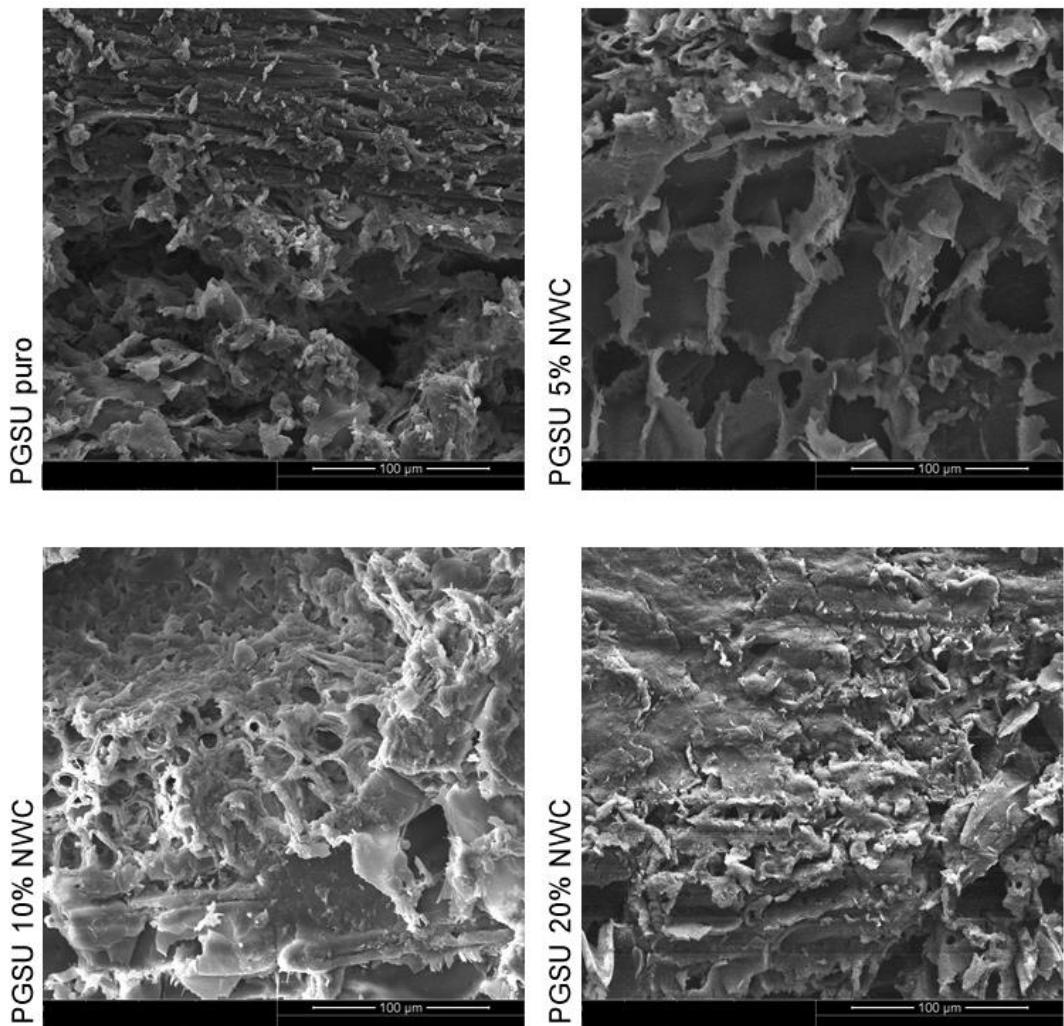
Os perfis de ruptura dos corpos de prova utilizados no teste de cisalhamento sob tração foram avaliados através de microscopia eletrônica de varredura. As imagens foram adquiridas utilizando um aumento de 1000 vezes. A avaliação foi feita comparando-se as classes de polímeros com e sem a influência das concentrações de nanowhiskers de celulose. Em todos os casos, foi observado que o adesivo estava bem distribuído no substrato, sem a presença de vazios, evidenciando que a prensagem se mostrou eficiente na distribuição homogênea do adesivo na madeira.

No primeiro caso, tem-se o PGSU sem e com a adição de nanowhiskers de celulose. De maneira geral, pode-se concluir que o tipo de fratura predominante para essa classe de polímeros apresenta características dúcteis. É possível observar que a nível macroscópico a fratura é tipicamente coesiva adesiva. Ou seja, a ruptura ocorre, em sua maioria, no adesivo como é possível ver nas fotografias tiradas dos corpos de prova após o ensaio (Fig. 21).

À nível microscópico, nota-se que o processo de fratura no adesivo origina uma estrutura com características fibrilares e ainda, que a estrutura das lamelas e das paredes que revestem o lúmen aparentemente se mantém intactas (Fig. 22). A adição dos nanowhiskers de celulose, aparentemente, não é capaz de alterar de forma significativa a morfologia da ruptura na estrutura da madeira.



**Figura 21** - Fotografia dos corpos de prova do PGSU submetidos ao ensaio de tração sob cisalhamento

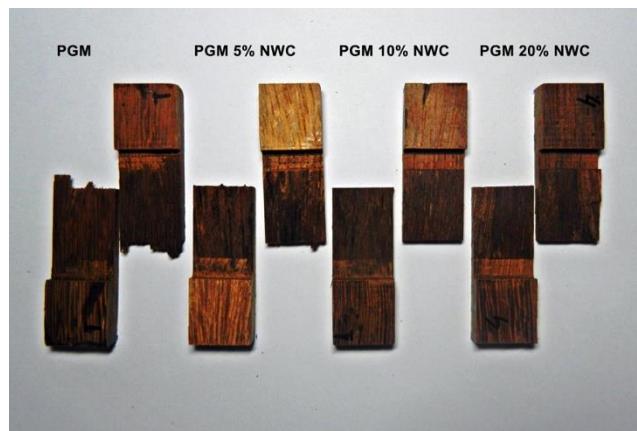


**Figura 22**- Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura do adesivo à base de poli(glicerol succinato)(PGSU)

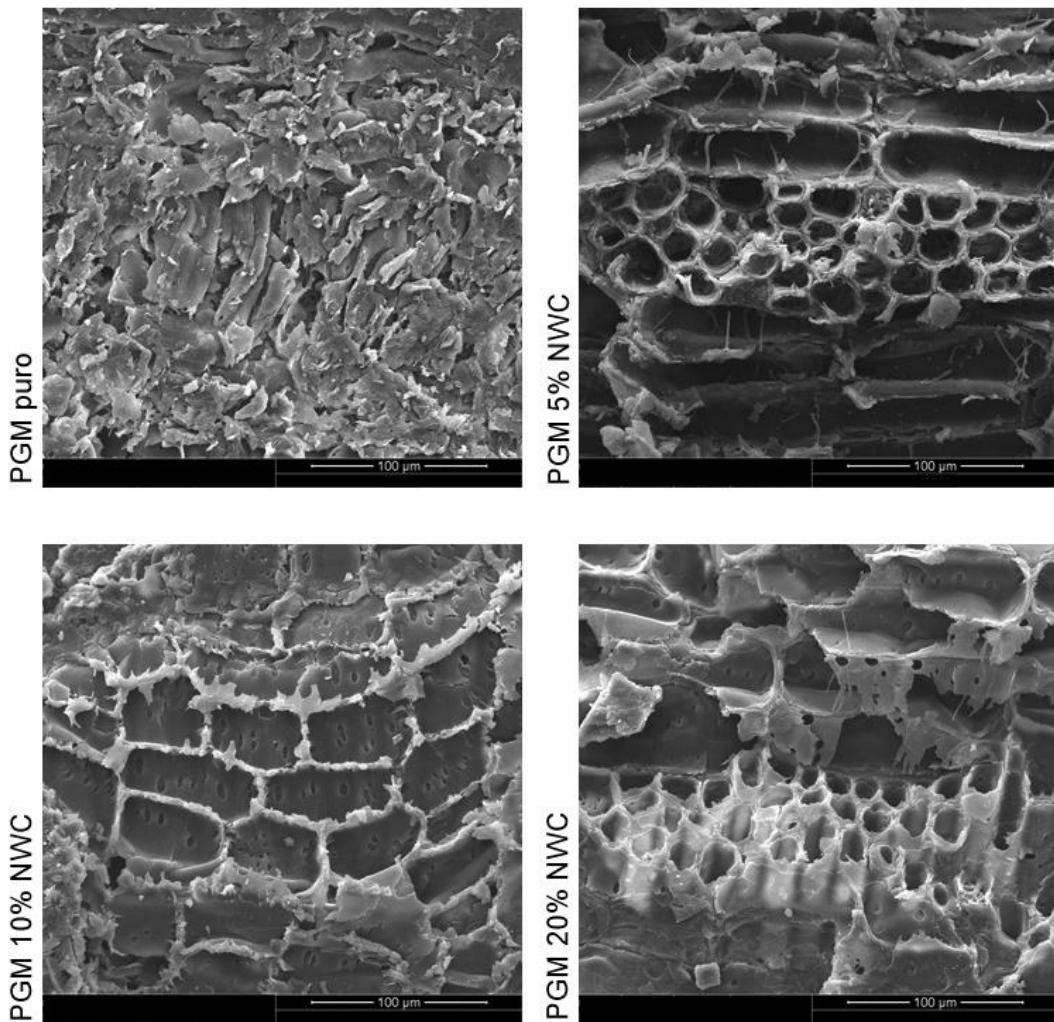
Avaliando a família do PGM, através das fotografias dos corpos de prova, conclui-se que a fratura é mista, ou seja, ocorre no adesivo e no substrato de forma simultânea

(Fig. 23). A utilização do anidrido maleico como agente compatibilizante de fibras naturais já é conhecida e, por esse motivo, a alta interação entre a madeira e o poli (glicerol maleato) já era esperada (MCCARRON et al., 2004; YOU et al., 2003). Além disso, o aumento da concentração de NWC potencializa essa interação, uma vez que a grande afinidade do anidrido maléico com as hidroxilas presentes na superfície dos nanowhiskers de celulose melhora a adesão na madeira. Esse fenômeno ocorre de maneira mais evidente nos adesivos PGM com 20% de NWC.

Conforme a avaliação micro estrutural (Fig. 24), nota-se ainda que durante o fenômeno de ruptura, as paredes celulares são danificadas e à medida que a concentração de NWC aumenta há uma maior exposição do lúmen. Em algumas regiões é possível notar que houve a fratura do adesivo, entretanto, a predominância é a que isso ocorra ao longo da estrutura celular da madeira (KAMKE; LEE, 2007; NUSSBAUM, 2000). Além disso, a rigidez do PGM quando comparado com o PGSU desfavorece a deformação do adesivo resultando numa ruptura mais frágil.



**Figura 23** - Fotografia dos corpos de prova do PGM submetidos ao ensaio de tração sob cisalhamento



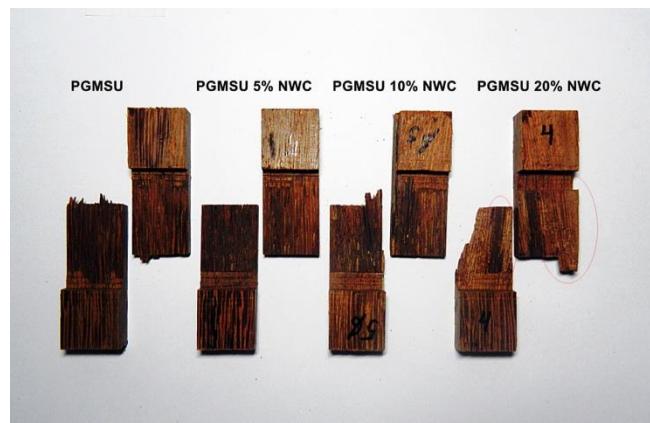
**Figura 24** - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura dos adesivos à base de poli (glicerol maleato) (PGM)

No caso do copolímero, PGMSU, o perfil macroscópico da fratura muda conforme ocorre o aumento na concentração de nanowhiskers, passando de uma ruptura do tipo adesiva (PGMSU puro) para mista (PGMSU 10 e 20% NWC) (Fig. 25).

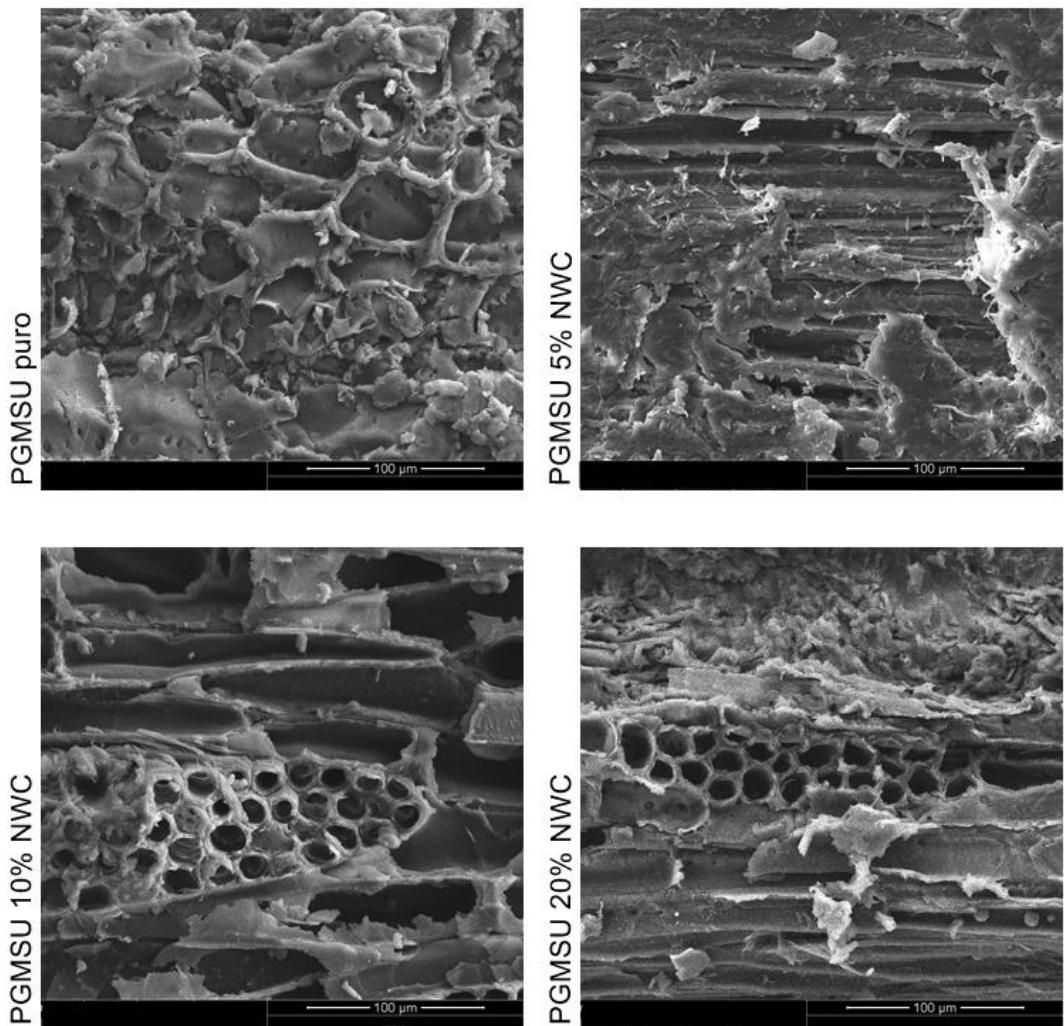
O PGSMU puro apresenta algumas características apresentadas pelo PGSU, na qual a região com adesivo apresenta uma característica fibrilar, resultante da maior flexibilidade adquirida transmitidas pelo poli (glicerol succinato). O PGM também exerce uma influência no PGMSU, uma vez que há a presença de regiões em que a estrutura celular da madeira é comprometida.

O aumento na concentração de nanowhiskers de celulose ocasiona a falha no substrato, reflexo que houve reforço no adesivo de tal maneira que a tensão aplicada é suficiente para romper o substrato ao invés do adesivo (Fig. 26).

De maneira geral, a morfologia da fratura do PGMSU apresenta uma característica dos polímeros que o originam.



**Figura 25** - Fotografia dos corpos de prova do PGMSU submetidos ao ensaio de tração sob cisalhamento



**Figura 26** - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura dos adesivos à base de poli (glicerol succinato-co-maleato)(PGMSU)

## 6. CONCLUSÕES

Dentro do exposto, os polímeros de glicerol sintetizados com ácido succínico e anidrido maleico, apresentaram características térmicas e mecânicas tão interessantes quanto as de outros polímeros de glicerol reportados na literatura.

A adição de nanowhiskers de celulose, promoveu o aumento nas propriedades mecânicas, seja promovendo o enrijecimento do PGSU e aumentando os níveis de tensão de ruptura, seja conferindo maior deformação do PGM. Com esse resultado, têm-se a possibilidade de desenvolver um adesivo destinado a uma aplicação específica, que dependerá do tipo de solicitação que é feito. O copolímero, apresenta comportamento diferenciado, sendo necessário um estudo mais aprofundado para entendê-lo.

Em relação as propriedades térmicas, a adição de nanowhiskers de celulose atuou de maneira geral, em todos os polímeros, como um acelerador do processo de degradação térmica, diminuindo a energia de ativação nos vários graus de conversão de matéria. No caso do copolímero, o comportamento apresentado foi resultado de vários processos simultâneos de degradação, não sendo possível avaliar a influência da adição de nanowhiskers de celulose. As temperaturas de transição vítreia, principalmente do PGSU foram drasticamente afetadas pela adição do NWC. Resultado de uma maior densidade de hidroxilas livres entre as cadeias e consequentemente de aparecimento de água estrutural, que atuou como plastificante.

A presença dos nanowhiskers de celulose foi confirmada através dos espectros de infravermelho, no qual as bandas referentes as hidroxilas e de ligações C = O, originadas do anidrido maleico, foram afetadas conforme houve aumento na concentração de NWC.

Por fim, a morfologia da superfície de fratura, foi coerente com os resultados apresentados pelo ensaio de tração sob cisalhamento. A fratura majoritariamente coesiva-adesiva e com características dúcteis na madeira com PGSU, corrobora com as características desse polímero. De forma análoga, o PGM mostrou uma morfologia de fratura mista, predominando com características de ruptura frágil, na qual a estrutura celular da madeira foi afetada. O aumento na concentração de nanowhiskers de celulose, ajudou a evidenciar os comportamentos de fratura descritos anteriormente.

## REFERÊNCIAS

AGACH, M. et al. Characterization, stability and ecotoxic properties of readily biodegradable branched oligoesters based on bio-sourced succinic acid and glycerol. *Polymer Degradation and Stability*.

ALFREDO, J. et al. Synthesis and characterization of polymers based on citric acid and glycerol: Its application in non-biodegradable polymers. *Síntesis y caracterización de polímeros a base de ácido cítrico y glicerol: Su aplicación en polímeros no biodegradables*. v. 82, n. 190, p. 53–59, 2015.

ASTM, D. 907-05. Standard Terminology of Adhesives. Annu. Book ASTM Stand, 2005.

BAHARU, M. N. et al. Synthesis and characterization of polyesters derived from glycerol, azelaic acid, and succinic acid. *Green Chemistry Letters and Reviews*, v. 8, n. 1, p. 31–38, 2014.

BECHTHOLD, I. et al. Succinic Acid : A New Platform Chemical for Biobased Polymers from Renewable Resources. n. 5, p. 647–654, 2008.

BEHR, A. et al. Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol. *Green Chemistry*, v. 10, n. 1, p. 13–30, 2008.

BISMARCK, K. L. A. Susceptibility of never-dried and freeze-dried bacterial cellulose towards esterification with organic acid. p. 891–900, 2012.

BÖHM, R. et al. The chemical, kinetic and mechanical characterization of tannin-based adhesives with different crosslinking systems. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 68, p. 1–8, 2016.

CAI, W.; LIU, L. Shape-memory effect of poly (glycerol--sebacate) elastomer. *Materials Letters*, v. 62, n. 14, p. 2171–2173, 2008.

CAPADONA, J. R.; WEDER, C. Preparation of Homogeneous Dispersions of Tunicate Cellulose Whiskers in Organic Solvents. *Journal of Materials Science*, p. 1353–1357, 2007.

CASTELLÓ, M. L.; DWECK, J.; ARANDA, D. A. G. Kinetic study of thermal processing of glycerol by thermogravimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 105, n. 3, p. 737–746, 2011.

CHEN, Q.; LIANG, S.; THOUAS, G. A. Synthesis and characterisation of poly(glycerol sebacate)-co-lactic acid as surgical sealants. *Soft Matter*, v. 7, n. 14, p. 6484, 2011.

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

CHENG, H. N.; DOWD, M. K.; HE, Z. Investigation of modified cottonseed protein adhesives for wood composites. *Industrial Crops and Products*, v. 46, p. 399–403, 2013.

CHENG, K. K. et al. Downstream processing of biotechnological produced succinic acid. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 95, n. 4, p. 841–850, 2012.

COGLIANO, V. J. et al. Meeting report: Summary of IARC Monographs on formaldehyde, 2-butoxyethanol, and 1-tert-butoxy-2-propanol. *Environmental Health Perspectives*, v. 113, n. 9, p. 1205–1208, 2005.

COHEN, M. L. Nanotubes, nanoscience, and nanotechnology. *Materials Science and Engineering C*, v. 15, n. 1-2, p. 1–11, 2001.

CUKALOVIC, A.; STEVENS, C. V. Feasibility of production methods for succinic acid derivatives: a marriage of renewable resources and chemical technology. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 2, n. 6, p. 505–529, 2008.

DA SILVA, L. F. M.; DE MAGALHAES, A. G.; DE MOURA, M. F. S. F. Juntas adesivas estruturais. [s.l.] Publindustria, 2007.

DE MORAIS TEIXEIRA, E. et al. Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers. *Cellulose*, v. 17, p. 595–606, 2010.

DESAI, S. D.; EMANUEL, A. L.; SINHA, V. K. Biomaterial Based Polyurethane Adhesive for Bonding Rubber and Wood Joints. *Journal of Polymer Research*, v. 10, n. 4, p. 275–281, 2003.

DONG, X. U. E. M. I. N. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. *Water*, v. 5, p. 19–32, 1998.

EICHHORN, S. J. et al. Review: Current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. [s.l: s.n.]. v. 45

EICHHORN, S. J. Cellulose nanowhiskers : promising materials for advanced applications. The Royal Society of Chemistry, p. 303–315, 2011.

FAN, L. T.; LEE, Y.; BEARDMORE, D. H. Mechanism of the enzymatic hydrolysis of cellulose: Effects of major structural features of cellulose on enzymatic hydrolysis. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 22, n. 1, p. 177–199, 1980.

FLAUZINO NETO, W. P. et al. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue - Soy hulls. *Industrial Crops and Products*, v.

42, p. 480–488, 2013.

FLYNN, J. H. The “Temperature Integral” — Its use and abuse. *Thermochimica Acta*, v. 300, n. 1-2, p. 83–92, 1997.

FRISONI, G. et al. Natural cellulose fibers: Heterogeneous acetylation kinetics and biodegradation behavior. *Biomacromolecules*, v. 2, n. 2, p. 476–482, 2001.

FRYDRYCH, M. et al. Biomimetic poly(glycerol sebacate)/poly(l-lactic acid) blend scaffolds for adipose tissue engineering. *Acta Biomaterialia*, v. 18, p. 40–49, 2015.

GAHARWAR, A. K. et al. Elastomeric nanocomposite scaffolds made from poly(glycerol sebacate) chemically crosslinked with carbon nanotubes. *Biomater. Sci.*, v. 3, n. 1, p. 46–58, 2015.

GAHARWAR, A. K.; KHADEMHSSEINI, A. Elastomeric nanocomposite scaffolds made from poly(glycerol sebacate) chemically crosslinked with carbon nanotubes. *Biomaterials Science*, v. 3, n. 1, p. 46–58, 2014.

GANDINI, A. et al. Progress of Polymers from Renewable Resources: Furans, Vegetable Oils, and Polysaccharides. *Chemical Reviews*, v. 116, n. 3, p. 1637–1669, 2016.

GARDNER, D. J. et al. Adhesion Theories in Wood Adhesive Bonding. *Reviews of Adhesion and Adhesives*, v. 2, n. 2, p. 127–172, 2014.

GIRMAN, J. R. et al. Emissions of volatile organic compounds from adhesives with indoor applications. v. 12, p. 317–321, 1986.

GORB, S. N.; KOCH, K. From sticky to slippery: Biological and biologically-inspired adhesion and friction. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, v. 5, n. 1, p. 1450–1, 2014.

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical reviews*, v. 110, n. 6, p. 3479–3500, 2010.

HALPERN, J. M. et al. A biodegradable thermoset polymer made by esterification of citric acid and glycerol. *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*, v. 102, n. 5, p. 1467–1477, 2014.

HENRIQUE, M. A. et al. Kinetic study of the thermal decomposition of cellulose nanocrystals with different polymorphs, cellulose I and II, extracted from different sources and using different types of acids. *Industrial Crops and Products*, v. 76, p. 128–140, 2015.

JONOobi, M.; Oladi, R.; Davoudpour, Y. Different preparation methods and properties of nanostructured cellulose from various natural resources and residues : a

review. p. 935–969, 2015.

JUNIOR DE MENEZES, A. et al. Extrusion and characterization of functionalized cellulose whiskers reinforced polyethylene nanocomposites. *Polymer*, v. 50, n. 19, p. 4552–4563, 2009.

KABOORANI, A.; RIEDL, B. Effects of adding nano-clay on performance of polyvinyl acetate (PVA) as a wood adhesive. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 42, n. 8, p. 1031–1039, 2011a.

KABOORANI, A.; RIEDL, B. Improving performance of polyvinyl acetate (PVA) as a binder for wood by combination with melamine based adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 31, n. 7, p. 605–611, 2011b.

KAMKE, F. A.; LEE, J. N. Adhesive penetration in wood: a review. *Wood and Fiber Science*, v. 39, n. 2, p. 205–220, 2007.

LEE, J.; DENG, Y. Increased mechanical properties of aligned and isotropic electrospun PVA nanofiber webs by cellulose nanowhisker reinforcement. *Macromolecular Research*, v. 20, n. 1, p. 76–83, 2012.

LEIVA, C. R. M.; CRNKOVIC, P. M.; SANTOS, A. M. DOS. The employment of thermogravimetry to determine activation energy in the combustion process of fuel oils. *Química Nova*, v. 29, n. 5, p. 940–946, 2006.

LEUNG, A. C. W. et al. Reinforced plastics and aerogels by nanocrystalline cellulose. 2013.

LI, H. et al. Comparative evaluation of thermal degradation for biodiesels derived from various feedstocks through transesterification. *Energy Conversion and Management*, v. 98, p. 81–88, 2015.

LI, W. et al. Green waxes, adhesives and lubricants. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, v. 368, n. 1929, p. 4869–4890, 2010.

LI, Y. et al. Synthesis , characterization and properties of biocompatible poly (glycerol sebacate ) pre-polymer and gel. n. October, 2012.

LIU, Q. et al. Preparation, properties and cytotoxicity evaluation of a biodegradable polyester elastomer composite. *Polymer Degradation and Stability*, v. 94, n. 9, p. 1427–1435, 2009.

LUDUEÑA, L. N. et al. Extraction of cellulose nanowhiskers from natural fibers and agricultural byproducts. *Fibers and Polymers*, v. 14, n. 7, p. 1118–1127, 2013.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: A review. *Bioresource*

Technology, v. 70, n. 1, p. 1–15, 1999.

MAKKONEN, L. *Ice Adhesion —Theory, Measurements and Countermeasures*. v. Volume 26, n. 4-5, 2012.

MAMISKI, M.; CZARZASTA, M.; PARZUCHOWSKI, P. Wood adhesives derived from hyperbranched polyglycerol cross-linked with hexamethoxymethyl melamines. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 31, n. 7, p. 704–707, 2011.

MARIANO-TORRES, J. A.; LÓPEZ-MARURE, A.; DOMIGUEZ-SÁNCHEZ, M. Á. Synthesis and characterization of polymers based on citric acid and glycerol: Its application in non-biodegradable polymers. *Dyna*, v. 82, n. 190, p. 53–59, 2015.

MCCARRON, P. A. et al. Influence of plasticizer type and storage conditions on properties of poly(methyl vinyl ether-co-maleic anhydride) bioadhesive films. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 91, n. 3, p. 1576–1589, 2004.

MEDEIROS, E. S. et al. Synthesis, Characterization and Nanocomposite Formation of Poly(glycerol succinate-co-maleate) with Nanocrystalline Cellulose. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 22, n. 2, p. 219–226, 2014.

MORAIS, J. P. S. et al. Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter. *Carbohydrate Polymers*, v. 91, n. 1, p. 229–235, 2013.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A. DA; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 639–648, 2009.

NGUYEN, H. D. et al. A novel method for preparing microfibrillated cellulose from bamboo fibers. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, v. 4, n. 1, p. 015016, 2013.

NUSSBAUM, R. M. *Adheslon And Surface Wettability Of Wood*; Magdalena Sterley. 2000.

OKSMAN, K. et al. Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. *Composites Science and Technology*, v. 66, p. 2776–2784, 2006.

OKSMAN, K.; MATHEW, A. P.; SAIN, M. Novel bionanocomposites: processing, properties and potential applications. *Plastics, Rubber and Composites*, v. 38, n. 9, p. 396–405, 2009.

OLIVEIRA, J. E. et al. Multi-walled carbon nanotubes and poly(lactic acid) nanocomposite fibrous membranes prepared by solution blow spinning. *J Nanosci Nanotechnol*, v. 12, p. 2733–2741, 2012.

OZAWA, T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 38, n. 11, p. 1881–1886, 1965.

OZAWA, T. Estimation of activation energy by isoconversion methods. *Thermochimica Acta*, v. 203, n. C, p. 159–165, 1992.

PASQUINI, D. et al. Extraction of cellulose whiskers from cassava bagasse and their applications as reinforcing agent in natural rubber. *Industrial Crops and Products*, v. 32, n. 3, p. 486–490, 2010.

PEI, A.; ZHOU, Q.; BERGLUND, L. A. Functionalized cellulose nanocrystals as biobased nucleation agents in poly(l-lactide) (PLLA) - Crystallization and mechanical property effects. *Composites Science and Technology*, v. 70, n. 5, p. 815–821, 2010.

PENG, B. L. et al. Chemistry and Applications of Nanocrystalline Cellulose and its Derivatives : a Nanotechnology Perspective. v. 9999, p. 1–16, 2011.

PEREIRA, A. L. S. et al. Improvement of polyvinyl alcohol properties by adding nanocrystalline cellulose isolated from banana pseudostems. *Carbohydrate Polymers*, v. 112, p. 165–172, 2014.

PETRIE, E. M.; EDWARD, M. *Handbook of Adhesives and Sealants*. New York: McGraw - Hill, 2000.

PIZZI, A.; MITTAL, K. L. *Handbook of adhesive technology, revised and expanded*. [s.l.] CRC press, 2003.

POCIUS, A. V. *Adhesion and adhesives technology: an introduction*. [s.l.] Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2012.

PRAMANICK, D.; RAY, T. T. Synthesis and biodegradation of copolymers from citric acid and glycerol. *Polymer Bulletin*, v. 19, n. 4, p. 365–370, 1988.

QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO, J. A. Glycerol : Production , consumption , prices , characterization and new trends in combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 27, p. 475–493, 2013.

RAI, R. et al. Synthesis, properties and biomedical applications of poly(glycerol sebacate) (PGS): A review. *Progress in Polymer Science*, v. 37, n. 8, p. 1051–1078, 2012.

REPUBLIC, F. et al. *Maleic and Fumaric Acids*. 2012.

RESINS, A. *Maleic Anhydride , Maleic Acid , and Fumaric Acid*. p. 1–5, [s.d.].

ROSA, M. F. et al. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. *Carbohydrate Polymers*, v. 81, n. 1, p. 83–92, 2010.

ROWELL, R. M. *Handbook of wood chemistry and wood composites*. [s.l.] CRC

press, 2012.

SATYAMURTHY, P. et al. Preparation and characterization of cellulose nanowhiskers from cotton fibres by controlled microbial hydrolysis. *Carbohydrate Polymers*, v. 83, n. 1, p. 122–129, 2011.

SELLERS, T.; PIZZI, A; MITTAL, K. *Handbook of Adhesion Technology*. [s.l: s.n.]. v. 1

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulose whiskers versus microfibrils: Influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites. *Biomacromolecules*, v. 10, n. 2, p. 425–432, 2009.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic bionanocomposites: a review of preparation, properties and applications. *Polymers*, v. 2, n. 4, p. 728–765, 2010.

SOMANI, K. P. et al. Castor oil based polyurethane adhesives for wood-to-wood bonding. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 23, n. 4, p. 269–275, 2003.

SONG, H.; YUP, S. Production of succinic acid by bacterial fermentation. v. 39, p. 352–361, 2006.

SONG, Z.; XIAO, H.; ZHAO, Y. Hydrophobic-modified nano-cellulose fiber/PLA biodegradable composites for lowering water vapor transmission rate (WVTR) of paper. *Carbohydrate polymers*, v. 111, p. 442–8, 13 out. 2014.

STOECKEL, F.; KONNERTH, J.; GINDL-ALTMUTTER, W. International Journal of Adhesion & Adhesives Mechanical properties of adhesives for bonding wood — A review. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 45, p. 32–41, 2013.

TAMMER, M. G. Sokrates: Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts. *Colloid and Polymer Science*, v. 283, n. 2, p. 235–235, 2004.

TAURUS, B. *Adhesive Bonding of Wood Materials*. [s.l: s.n.]. v. 7

TEERI, T. T. Crystalline cellulose degradation: New insight into the function of cellobiohydrolases. *Trends in Biotechnology*, v. 15, n. 199 1, p. 160–167, 1997.

TEIXEIRA, E. D. M. et al. Sugarcane bagasse whiskers: Extraction and characterizations. *Industrial Crops and Products*, v. 33, n. 1, p. 63–66, 2011.

TRIVEDI, B. *Maleic anhydride*. [s.l.] Springer Science & Business Media, 2013.

VAISMAN, B. et al. In vivo degradation and elimination of injectable ricinoleic acid-based poly(ester-anhydride). *Biomacromolecules*, v. 14, n. 5, p. 1465–1473, 2013.

WANG, N.; DING, E.; CHENG, R. Thermal degradation behaviors of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups. *Polymer*, v. 48, p. 3486–3493, 2007.

WERPY, T. A. P. G.(Ed): Top value added chemicals from biomass. Vol 1: Results of Screening for Potential Candidates. Pacific Northwest National Laboratory and National Renewable Energy Laboratory, 2004.

WU, G. M. et al. Thermoset nanocomposites from waterborne bio-based epoxy resin and cellulose nanowhiskers. *Carbohydrate Polymers*, v. 127, p. 229–235, 2015.

WU, Y. et al. Nanosilica filled poly (glycerol-sebacate-citrate) elastomers with improved mechanical properties, adjustable degradability, and better biocompatibility. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 123, n. 3, p. 1612–1620, 2012.

XU, B. et al. Fabrication, mechanical properties and cytocompatibility of elastomeric nanofibrous mats of poly(glycerol sebacate). *European Polymer Journal*, v. 64, p. 79–92, 2015.

YI, J. et al. Chiral-nematic self-ordering of rodlike cellulose nanocrystals grafted with poly ( styrene ) in both thermotropic and lyotropic states. v. 49, p. 4406–4412, 2008.

YOU, Y. et al. Synthesis and Swelling Behavior of Crosslinked Copolymers of Neutralized Maleic Anhydride with Other Monomers. v. 88, p. 2725–2731, 2003.

ZEIKUS, J. G. Chemical and fuel production by anaerobic bacteria. *Annual Reviews in Microbiology*, v. 34, n. 1, p. 423–464, 1980.

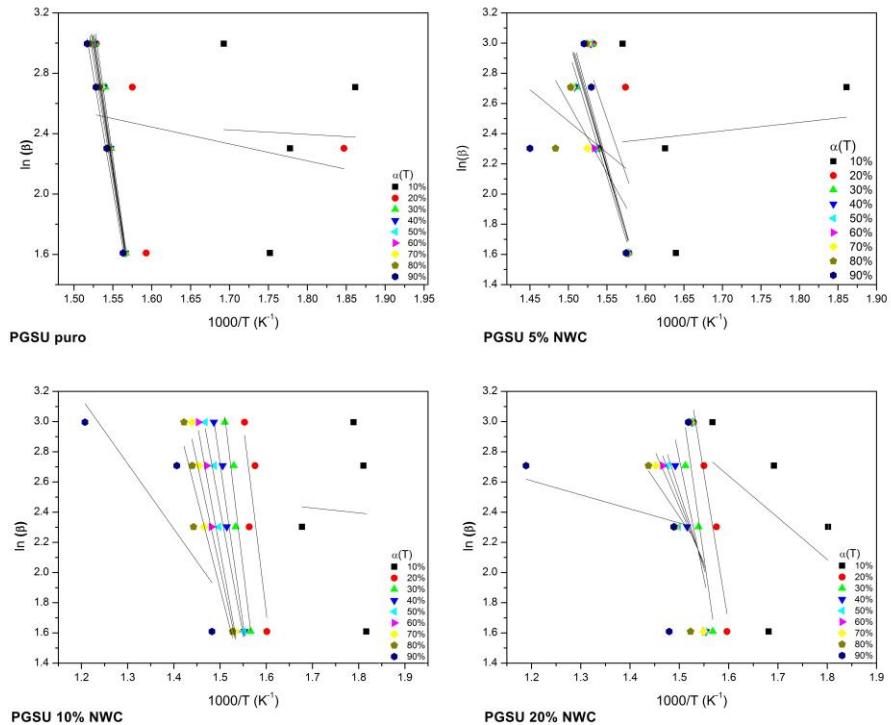
ZHANG, J.; SUN, X. Mechanical Properties of Poly ( lactic acid )/ Starch Composites Compatibilized by Maleic Anhydride. p. 1446–1451, 2004.

ZHANG, Y. et al. Preparation and properties of a starch-based wood adhesive with high bonding strength and water resistance. *Carbohydrate polymers*, v. 115, p. 32–7, 2015.

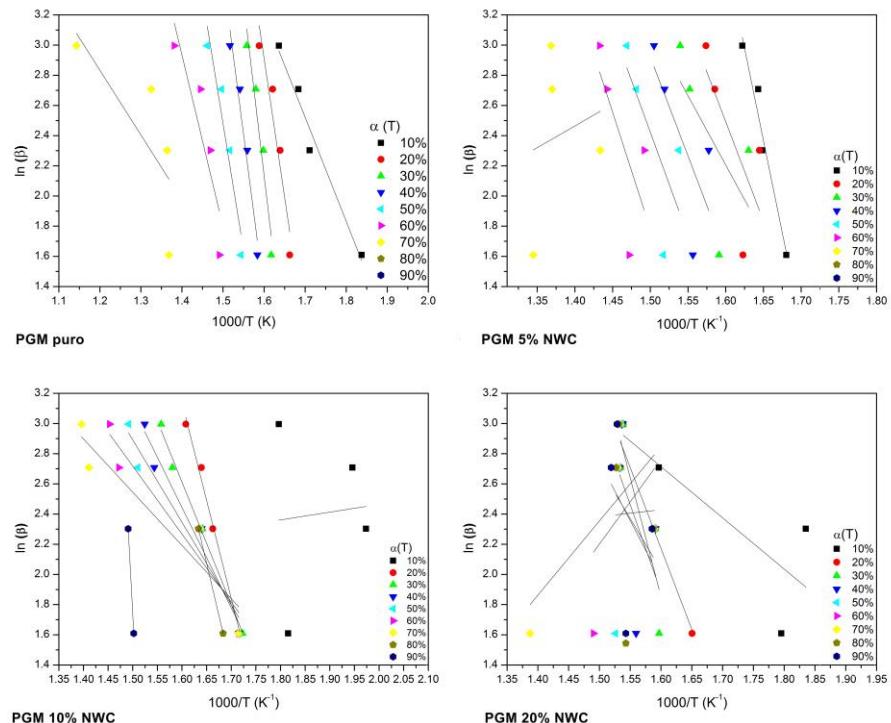
ZHOU, L. et al. Preparation and characterization of poly ( glycerol sebacate )/ cellulose nanocrystals elastomeric composites. v. 42196, 2015.

ZULUAGA, R. et al. Cellulose microfibrils from banana farming residues: Isolation and characterization. *Cellulose*, v. 14, p. 585–592, 2007.

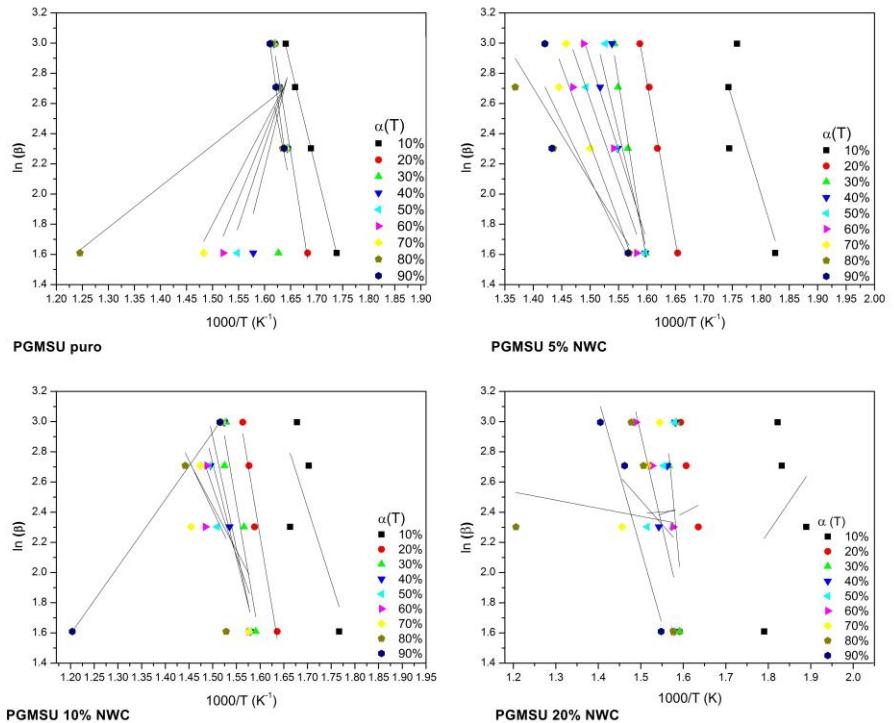
## APÊNDICES



**Figura 27** - Curvas  $\ln(\beta)$  versus  $1000T^{-1}$  do Poli (glicerol succínico) puro e com adição de 5, 10 e 20% de nanowhiskers de celulose (NWC)



**Figura 28** - Curvas  $\ln(\beta)$  versus  $1000T^{-1}$  do Poli (glicerol maleato) puro e com adição de 5, 10 e 20% de nanowhiskers de celulose (NWC)



**Figura 29** - Curvas  $\ln(\beta)$  versus  $1000T^{-1}$  do Poli (glicerol succínico-co-maleato) puro e com adição de 5, 10 e 20% de nanowhiskers de celulose (NWC)