

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CÂMPUS MEDIANEIRA**

BRUNO VENSON DE SOUZA

**NANOCOMPÓSITOS DE NANOWHISKERS DE FIBRA DE
MANDIOCA E ALCOOL POLIVINILICO EMPREGANDO
ELETROFIAÇÃO**

**DISSERTAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS AMBIENTAIS
PPGTAMB**

**MEDIANEIRA
2021**

BRUNO VENSON DE SOUZA

**NANOCOMPÓSITOS DE NANOWHISKERS DE FIBRA DE
MANDIOCA E ALCOOL POLIVINILICO EMPREGANDO
ELETROFIAÇÃO**

**NANOCOMPOSITES OF CASSAVA NANOWHISKERS AND
POLYVINYL ALCOHOL USING ELECTROSPINNING**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do Grau Mestre em Tecnologias Ambientais, do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais – PPGTAMB – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Câmpus Medianeira.

Discente: Bruno Venson de Souza

Orientador: Dr. Paulo Rodrigo S. Bittencourt

**MEDIANEIRA
2021**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



BRUNO VENSON DE SOUZA

**NANOCOMPÓSITOS DE NANOWHISKERS DE FIBRA DE MANDIOCA E ALCOL POLIVINILICO
EMPREGANDO ELETROFIAÇÃO**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Tecnologias Ambientais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Tecnologias Ambientais.

Data de aprovação: 19 de Março de 2021

Prof Paulo Rodrigo Stival Bittencourt, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Fernando Reinoldo Scremin, Doutorado - Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste)

Prof Oldair Donizeti Leite, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 24/02/2022.

*Dedico esta dissertação a minha família,
minha mãe Leonor, meu pai Fernando, meu
irmão Felipe e minha vó Gema.*

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a minha família, meu pai Fernando, minha mãe Leonor e meu irmão Felipe pelo incentivo e auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço também ao meu orientador, Prof. Dr. Paulo Rodrigo S. Bittencourt pela disponibilidade, engajamento, ensinamentos e por dar as direções necessárias para esse trabalho se concretizar.

Agradeço ao Prof. Dr. Oldair Donizeti Leite e Prof. Dr. Fernando R. Scremin pelos ensinamentos e paciência principalmente quanto aos conhecimentos aplicados de Química.

Agradeço também aos técnicos de laboratório da Universidade Tecnológica Federal do Paraná pelo auxílio, disposição e por muitas vezes terem se disponibilizado mesmo fora do horário de atendimento.

Agradeço a Laura Del Castanhel Dias que me incentivou a fazer o processo seletivo do mestrado e me acolheu com muito carinho durante o período de aulas.

Agradeço a oportunidade de fazer parte do curso de mestrado de Tecnologias Ambientais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, motivo de honra e felicidade que estarão presentes para sempre na minha vida.

E por fim agradeço a Deus por possibilitar estudar e conquistar conhecimentos, conhecer pessoas especiais e ter experiências valorosas ao longo do período deste mestrado.

“All activity must be preceded by an intense life of prayer, contemplation, seeking and listening to God’s will”.

(Robert Cardinal Sarah)

RESUMO

A produção de mandioca está associada a geração de grandes quantidades de resíduos líquidos e sólidos com limitadas opções de reuso no ciclo de vida da indústria. Em países em desenvolvimento, a reciclagem dos resíduos da mandioca é uma boa oportunidade de redução dos impactos associados as limitadas opções de disposição e aproveitamento desse subproduto. Os resíduos de bagaço da mandioca incluem em sua composição celulose, lignina, hemicelulose e proteínas que fazem parte de uma pasta úmida resultante do processamento industrial. Como a celulose é um polímero natural com características interessantes devido a sua estrutura cristalina, o tratamento a partir de processos químicos como mercerização, branqueamento, hidrólise ácida e diálise promove a extração de boa parte dos elementos não cristalinos da composição dos resíduos da mandioca formando estruturas bidimensionais conhecidas como *nanowhiskers*. A oportunidade de reforço de polímeros para formar nanocompósitos a partir de *nanowhiskers* com matrizes tais como o Álcool Polivinílico (PVA) que é muito utilizado na indústria de alimentos e farmacêutica pode promover contribuições benéficas a indústria dos polímeros em atenção aos problemas associados a dificuldade de quebra das cadeias de moléculas de polímeros artificiais. Este trabalho utilizou a técnica de processamento de polímeros por eletrofiação com reforço de *nanowhiskers* de mandioca para reforçar 0%, 1%, 2,5% e 5% (massa/massa) de matriz polimérica de PVA a partir do tratamento químico de fibras de mandioca. O processamento por eletrofiação partiu da aplicação de tensões entre 15 e 18kV em uma solução de PVA e *nanowhiskers* de mandioca utilizando coletor rotativo. Pode ser observado aumento da cristalinidade da amostra de fibra bruta de mandioca com o tratamento químico por mercerização, branqueamento, hidrólise ácida e diálise a partir dos ensaios de espectroscopia no infravermelho e difração de Raios-X. Foram observadas melhorias na estabilidade térmica do polímero reforçado com 5% de *nanowhiskers* de mandioca em relação as demais amostras eletrofiadas. O processamento por eletrofiação possibilitou obter fibras com diâmetro entre 150 e 600nm a partir da calibração dos parâmetros técnicos e ambientais necessários a geração de nanofibras. O tratamento químico dos resíduos da mandioca está associado a consideráveis quantidades de recursos que geram baixas produtividades de material ao final do tratamento e processamento por eletrofiação. No tratamento da fibra de mandioca foi obtida uma produtividade massa/massa de 13,5% de *nanowhiskers* e na eletrofiação por coletor rotativo, foram obtidas taxas de produção massa/massa entre 0,91% e 4,55% ao final do processamento do polímero com reforço de sua matriz.

Palavras-chave: *nanowhiskers*, mandioca, álcool polivinílico, eletrofiação.

ABSTRACT

Cassava production is associated with large amounts of solid and liquid wastes that have scarce options to reuse in the industry life cycle. In developing countries, the recycling of cassava waste is a good opportunity for reducing impacts from the limited options linked to environmental issues and associated with the disposal and reutilization of this residue. Cassava starch waste include cellulose, lignin, hemicellulose and proteins in a humid pasta by-product of the industrial processing. As cellulose is an interesting polymer for its crystalline structure, the cassava starch treatment from chemical process like mercerization, bleaching, acid hydrolysis and dialysis foster the extraction of the non-crystalline elements resulting in nanostructures known as nanowhiskers for its two-dimensional nanoscale. The opportunity of reinforcing polymers to form nanocomposites with matrixes such as polyvinyl alcohol (PVA) that are very used in the food and pharmaceutical industry also may promote benefits due to the challenge of artificial polymers chain molecules breaking. This work applied electrospinning processing technique to reinforce PVA matrix with cassava nanowhiskers chemically treated in mass/mass percentages of 0, 1, 2.5 and 5. Electrospinning process applied a tension between 15 to 18kV to the solution of PVA and cassava nanowhiskers using rotative collector. According to FTIR and X-ray diffraction test it was possible to have crystallinity increase of the cassava starch sample with mercerization, bleaching, acid hydrolysis and dialyze on chemical treatment. There were achieved improvements in thermal stability of the solution using 5% nanowhiskers reinforcement compared to the other samples electrospun. Polymer process generated fibers ranging 150 to 600 nanometers diameter from calibrated technical and environmental conditions to have electrospun nanofibers. Chemical treatment of the cassava waste is associated with the use of considerable amount of resource that generate low productivity of final material after electrospinning process. Cassava starch treatment acquired mass/mass productivity of 13,5% and at the conclusion of the electrospinning process percentages of 0,91% and 4,55% mass/mass productivity using rotative collector in PVA matrix reinforced with nanowhiskers.

Keywords: nanowhiskers, cassava, polyvinyl alcohol, electrospinning.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: A presença dos materiais na história da humanidade com o tempo	14
Figura 2: Fases de processamento de polímeros	20
Figura 3: Regiões de divisão do jato eletrofiado	21
Figura 4: Microscopia de nanofibras de celulose produzidas por eletrofiação	22
Figura 5: Maiores produtores de mandioca no Brasil em toneladas por ano	24
Figura 6: Processos de mercerização e branqueamento	37
Figura 7: Solução após realização de hidrólise ácida, equipamento de centrifugação para remoção do excesso de ácido e diálise com membrana de celulose	38
Figura 8: Componentes do equipamento eletrofiador com coletor fixo montado no Laboratório de Processamento de Polímeros da UTFPR <i>campus</i> Medianeira	39
Figura 9: Componentes do equipamento eletrofiador com coletor rotativo montado no Laboratório de Processamento de Polímeros da UTFPR <i>campus</i> Medianeira	40
Figura 10: Adoção da cobertura externa sobre o processo de eletrofiação e coletor rotativo com as fibras jateadas após a realização de eletrofiação	41
Figura 11: Resultados da análise de termogravimetria das amostras de FBM, FPM, NWM1, NWM2, PVA11, PVA11#1, PVA11#2.5 e PVA11#5	42
Figura 12: Comparação de resultado entre as amostras tratadas e eletrofiadas com os resultados de FBM e FPM de Schoeler (2016)	43
Figura 13: Comparação de resultado entre as amostras tratadas e eletrofiadas com os resultados de NWM de Schoeler (2016)	44
Figura 14: Comparação de resultado entre as amostras tratadas e eletrofiadas com os resultados de PVA11 e PVA1125 eletrofiada com coletor fixo	45
Figura 15: Comparação dos resultados dos ensaios de TG e dTG para eletrofiação de PVA com coletor rotativo e PVA processado por <i>casting</i> do trabalho de Schoeler (2016)	46
Figura 16: Número de onda da absorbância das amostras de FPM, NWM2, PVA11, PVA11#1, PVA11#2.5 e PVA11#5	49
Figura 17: Resultados do ensaio de Difração de Raios X para a (a) FBM, (b) FPM, (c) NWM1 e (d) NWM2	52
Figura 18: Resultados do ensaio de Difração de Raios X para as amostras de (a) PVA11, (b) PVA11#1, (c) PVA11#2.5 e (d) PVA11#5	53
Figura 19: Comparação do ensaio de Difração de Raios X para as amostras de (a) PVA11, (b) PVA11#1, (c) PVA11#2.5 e (d) PVA11#5 e as amostras de PVA do trabalho de Schoeler (2016)	54
Figura 20: Imagens da microscopia eletrônica de varredura de NWM2 com ampliação de 100 μm	55

Figura 21: Imagens da microscopia eletrônica de varredura de NWM2 com ampliação de 50 μm	55
Figura 22: Imagens de MeV de NWM2 com ampliação de 20 μm (superior) e 10 μm (inferior)	56
Figura 23: Imagens da microscopia eletrônica de varredura da esquerda para direita do PVA11, PVA11#1 e PVA11#2.5 com ampliação 50 μm	57
Figura 24: Imagens da microscopia eletrônica de varredura da esquerda para direita do PVA11, PVA11#1 e PVA11#2.5 com ampliação 10 μm	57
Figura 25: Imagens da microscopia eletrônica de varredura da esquerda para direita do PVA11, PVA11#1 e PVA11#2.5 com ampliação 2 μm	58
Figura 26: Imagens da microscopia eletrônica de varredura da esquerda para direita do PVA11 e PVA (SANDERS ET AL. 2019) com ampliação 10 μm	58
Figura 27: Filme obtido no processamento do PVA11#1 com 4,55% de produtividade.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Porcentagem de composição de materiais na FBM	37
Tabela 2: Calibração realizada para os trabalhos de operação do eletrofiador.....	39
Tabela 3: Resultados de TG para eletrofiação e <i>casting</i>	48
Tabela 4: Comparação do diâmetro obtido neste trabalho com outros autores	59
Tabela 5: Produtividades obtidas no desenvolvimento o trabalho.....	59

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
DSC	Calorimetria Diferencial Exploratória
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
dTG	Derivada da Curva de Termogravimetria
FBM	Fibra Bruta de Mandioca
FPM	Fibra Purificada de Mandioca
MeV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NWM	<i>Nanowhiskers</i> de Mandioca
PVA	Álcool Polivinílico
PVA11	PVA 11% sem reforço de <i>nanowhiskers</i>
PVA11#1	PVA 11% com 1% de reforço de <i>nanowhiskers</i> coletor rotativo
PVA11#2.5	PVA 11% com 2,5% de reforço de <i>nanowhiskers</i> coletor rotativo
PVA11#5	PVA 11% com 5% de reforço de <i>nanowhiskers</i> coletor rotativo
PVA11#10	PVA 11% com 10% de reforço de <i>nanowhiskers</i> coletor rotativo
PVA1125	PVA 11% com 2,5% de reforço de <i>nanowhiskers</i> coletor fixo
PVA115	PVA 11% com 5% de reforço de <i>nanowhiskers</i> coletor fixo
PVA1110	PVA 11% com 10% de reforço de <i>nanowhiskers</i> coletor fixo
TG	Ensaio de Termogravimetria
T_{max}	Temperatura máxima de perda de massa
UNILA	Universidade Federal da Integração Latino-Americana
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

SUMÁRIO

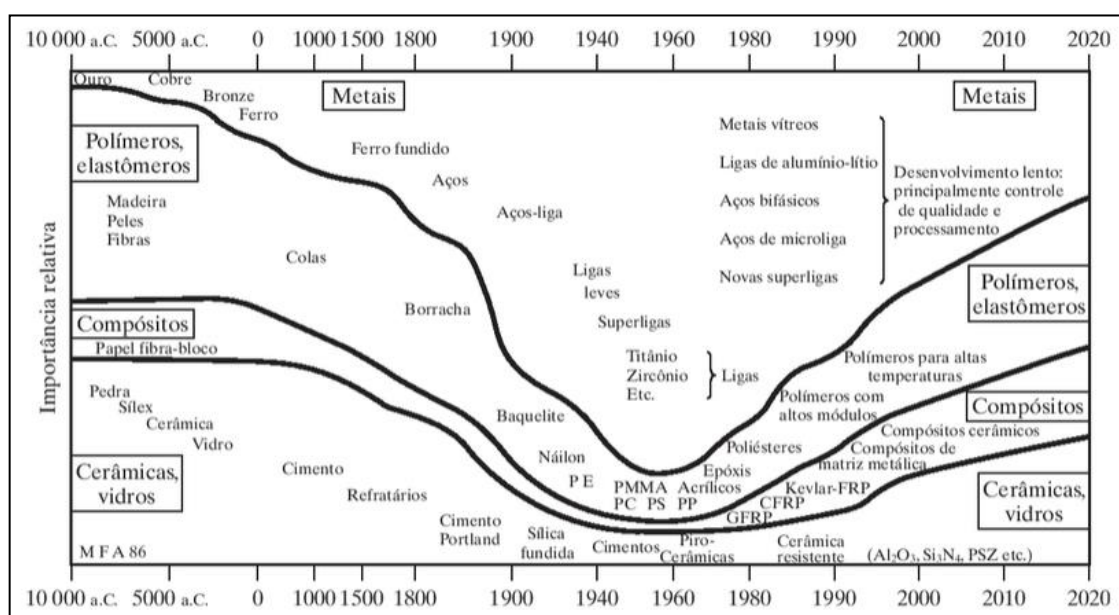
1	INTRODUÇÃO	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	Polímeros	17
2.2	Nanocompósitos e nanocristais	18
2.2.1	Nanocompósitos.....	18
2.2.2	Nanocristais ou <i>nanowhiskers</i>	19
2.3	Processamento de polímeros	19
2.3.1	Técnica <i>casting</i> e eletrofiação	20
2.4	Álcool polivinílico	23
2.5	A cultura da mandioca no Brasil	23
2.6	Propriedades e caracterização dos polímeros	25
2.6.1	Propriedades térmicas	25
2.6.2	Propriedades químicas	26
2.7	Tratamento de resíduos lignocelulósicos	27
2.8	Condições para eletrofiação	28
3	OBJETIVOS	30
3.1	Objetivo geral	30
3.2	Objetivos específicos	30
4	MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1	Materiais	31
4.2	Equipamentos	31
4.3	Métodos	32
4.3.1	FBM, mercerização e branqueamento	32
4.3.2	Extração dos <i>nanowhiskers</i>	33
4.3.3	Reforço de <i>nanowhiskers</i> em matriz de PVA.....	34
4.3.4	Aplicação do processo de eletrofiação.....	35
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1	Tratamento da fibra bruta da mandioca	37
5.2	Calibração e resultados da técnica eletrofiação	38
5.2.1	Eletrofiação com coletor fixo	39
5.2.2	Eletrofiação com coletor rotativo	40
5.3	Análise termogravimétrica da FBM, FPM e NWM	42
5.4	Análise termogravimétrica das amostras de PVA	44

5.5	Espectroscopia no infravermelho da FPM e NWM	49
5.6	Espectroscopia no infravermelho do PVA	50
5.7	Difração de raios x da FBM, FPM, NWM1 e NWM2	51
5.8	Difração de raios x das amostras de PVA	52
5.9	Microscopia eletrônica de varredura do NWM2	55
5.10	Microscopia eletrônica de varredura do PVA	56
5.11	Produtividade na obtenção de NW2 e PVA	59
6	CONCLUSÃO	61
	REFERÊNCIAS	63

1 INTRODUÇÃO

O uso de materiais na sociedade desde os primórdios da civilização, de maneira geral, tem se dividido entre os metais, os polímeros, as cerâmicas e os compósitos. Na história recente da humanidade, mais especificamente entre o século 19 até meados da década de 1960, a revolução industrial promoveu uma rápida alteração na matriz de materiais e pode-se verificar conforme a figura 1 que os metais ganharam maior concentração na representatividade do uso de materiais em relação aos polímeros e as cerâmicas (SHACKELFORD, 2008).

Figura 1 - A presença dos materiais na história da humanidade com o tempo.



Fonte: Shackelford (2008).

Com a figura 1 observa-se que a partir da década de 60, a maior participação dos metais na matriz de materiais começou a reduzir em relação aos polímeros, cerâmicas e compósitos com uma distribuição mais homogênea entre eles e ainda, avaliando essa tendência, de acordo com o boletim *Center for Sustainable Systems* da Universidade de Michigan, *University of Michigan* (2017) o consumo de materiais (tanto fósseis como não fósseis) nos Estados Unidos no período de 1970 a 2000 teve um aumento de 57%, importante parâmetro para medir a tendência de consumo nos demais países. Nesta publicação sugere-se que nas últimas décadas nos Estados Unidos tem ocorrido uma tendência ao uso de materiais com menor densidade e

melhores propriedades mecânicas e térmicas, como por exemplo, os plásticos, os compósitos e os metais leves.

A tendência na diversificação da matriz de materiais está ligada a evolução que a engenharia de materiais tem representado no desenvolvimento tecnológico da humanidade ao longo das últimas décadas e o resultado das pesquisas e desenvolvimento de materiais traz benefícios a sociedade tais como um estilo de vida mais confortável, a facilidade na comunicação, os avanços da medicina, a redução da pobreza, entre outros (HAHN, 1994).

Entre os materiais que tem apresentado maior participação na sociedade, o uso dos polímeros artificiais que foram apresentados como solução para determinados comportamentos específicos de materiais para unir durabilidade, leveza e se manterem inertes, produziram contribuições benéficas na indústria de alimentos, na medicina, na construção civil e demais indústrias (NUNES; LOPES, 2014).

Mesmo com os benefícios que a indústria dos polímeros trouxe a sociedade, pode-se avaliar o impacto desses materiais no meio ambiente, devido à dificuldade de degradação dos mesmos na natureza. Os resíduos de plásticos e papéis passaram a ocupar porcentagens maiores na composição gravimétrica dos resíduos sólidos ao qual ainda apresentam volumes baixos de reciclagem em várias regiões do Brasil e em diversos países do mundo (CEMPRE, 2013).

A síntese de polímeros que apresentem maior degradação em condições ambientes pode ser uma solução para minimizar o impacto ambiental dos polímeros artificiais, mantendo seus níveis de qualidade, e em alguns casos, até melhorando as suas propriedades (BRITO et al., 2011). Diversas técnicas tem sido exploradas para produção de reforços em matrizes poliméricas entre elas as técnicas de *casting*, eletrofiação ou *electrospinning*.

Além disso, a Organização das Nações Unidas (2016) afirma que ações sustentáveis envolvem a procura de soluções para problemas locais. A partir deste conceito, a reincorporação de resíduos lignocelulósicos, materiais estes que apresentam propriedades térmicas e mecânicas interessantes como reforço de matrizes poliméricas, tem atraído pesquisas e estudos na área acadêmica e privada. Na região oeste do Paraná é possível encontrar uma notável fonte desses materiais a partir da produção agrícola de mandioca, milho, cana de açúcar e outras culturas que

geram resíduos em seus processos de beneficiamento e transformação (EMBRAPA, 2017).

Aliando a incorporação de resíduos lignocelulósicos na matriz de polímero artificial, a partir do tratamento químico de fibras de bagaço de mandioca, este trabalho apresenta o processamento do polímero artificial Poli(álcool vinílico) mais conhecido como PVA com reforço de diferentes concentrações de *nanowhiskers* de mandioca a partir da técnica eletrofiação, técnica ainda pouco explorada localmente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O estudo dos polímeros é importante para conhecer as propriedades da matriz que será utilizada para incorporação de *nanowhiskers* de mandioca. Para extração dos *nanowhiskers* é importante entender os processos de tratamento químico bem como os ensaios necessários para sua caracterização. Também destaca-se as condições de ambientais e operacionais necessárias para o processamento por eletrofiação.

2.1 Polímeros

De acordo com Nunes e Lopes (2014), o químico sueco Jöns Jacob Berzelius foi um dos pioneiros a introduzir o conceito de polímeros no século 19, de forma que o termo foi utilizado para caracterizar os gases etileno e buteno, configurados com muitas repetições de unidades básicas de átomos de Carbono e Hidrogênio. Ainda de acordo com Nunes e Lopes (2014), o termo polímero se difundiu na ciência depois de 1922 com a teoria de Hermann Staudinger, cientista alemão que propôs uma teoria pioneira sobre os compostos formados por grandes moléculas com unidades básicas repetitivas.

O trabalho de Silva e Silva (2003) apresenta as diversas classificações dos materiais poliméricos que podem ser divididos quanto a sua origem, solubilidade, comportamento mecânico, o número de monômeros, o processamento, a estrutura química da cadeia e a configuração dos átomos. Quanto a sua origem, os polímeros podem ser classificados como naturais ou sintéticos, sendo que os polímeros naturais tais como celulose, amido e lignina respondem por grande parte da produção de polímeros no mundo. Os polímeros sintéticos são obtidos a partir de reações de polimerização com uso de equipamentos industriais e de laboratório que podem conferir propriedades físicas e químicas, em condições específicas e controladas, geralmente superiores aos polímeros naturais (SILVA; SILVA, 2003).

Nunes e Lopes (2014) também classificam os polímeros quanto ao comportamento mecânico, que pode ser plástico, cuja estrutura é sólida a temperatura

ambiente, os elastômeros que são polímeros que apresentam elevado grau de elasticidade em temperatura ambiente e as fibras que se referem a corpos cilíndricos, flexíveis com pequena seção transversal. Os polímeros plásticos são classificados ainda em Termoplásticos, Termorrígidos e Baroplásticos. Os polímeros podem ser classificados ainda quanto ao tipo de cadeia, que pode ser linear, ramificada ou com ligações cruzadas (NUNES; LOPES, 2014).

2.2 Nanocompósitos e nanocristais

2.2.1 Nanocompósitos

Os nanocompósitos são caracterizados a partir de nanomateriais, ou seja, materiais de escala nanométrica na ordem de 10^{-9} metros, cuja observação direta é possível somente com microscópios de alta precisão tais como o Microscópio Eletrônica de Varredura (MeV). Os nanocompósitos se caracterizam como combinações de diferentes materiais de escala nanométrica com propriedades distintas cujo objetivo é o reforço de propriedades mecânicas, térmicas e químicas que o material matriz da combinação possui (OLIVEIRA, 2015).

Ainda de acordo com Oliveira (2015), os nanocompósitos podem ser classificados em três diferentes tipos de materiais de acordo com o seu arranjo dimensional e quantidade de partículas:

- Nanocompósitos unidimensionais: são materiais que apresentam uma das três dimensões de reforço na escala nanométrica, materiais tais como o grafeno e a argila montmorilonita;
- Nanocompósitos bidimensionais: são materiais que apresentam duas das três dimensões de reforço na escala nanométricas, materiais tais como os nanocristais ou *nanowhiskers* de celulose e os nanotubos de carbono;
- Nanocompósitos tridimensionais: são materiais que apresentam as três dimensões de reforço na escala nanométrica, materiais tais como negro de fumo e as nanopartículas esféricas de sílica.

O trabalho de Anandhan e Bandyopadhyay (2011) apresenta os três principais métodos de preparo de nanocompósitos através de solubilização que são por *casting*, fusão e polimerização *in-situ*.

2.2.2 Nanocristais ou *nanowhiskers*

Os *nanowhiskers* também conhecidos como nanocristais ou *whiskers* são nanopartículas com uma natureza altamente cristalina. Devido as suas características são muito utilizados como agentes de reforço em polímeros devido a sua grande superfície específica (SILVÉRIO, 2013).

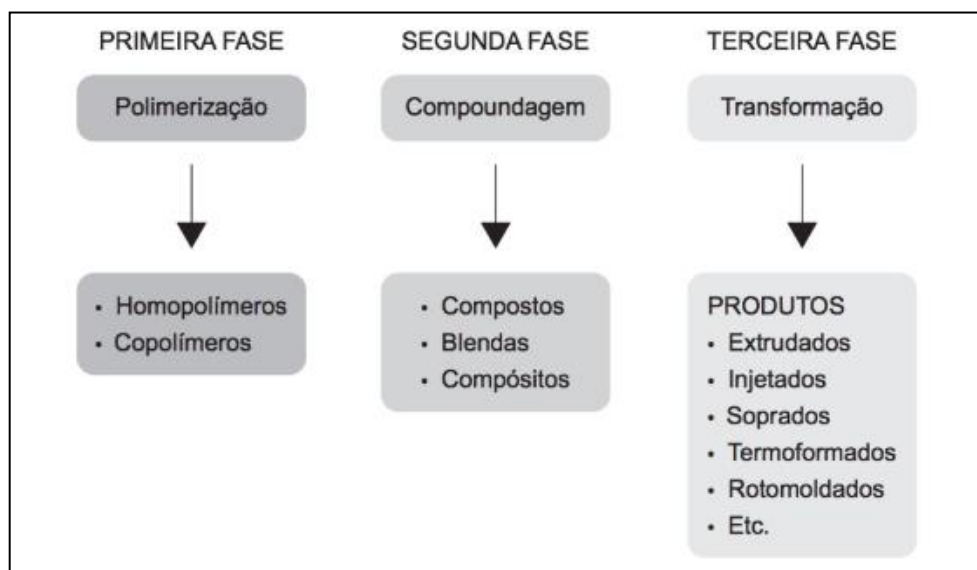
Os *nanowhiskers* ou nanocristais também apresentam elevado módulo de elasticidade, baixa densidade, biocompatibilidade e biodegradabilidade, sendo estas duas últimas características de especial atenção, quanto ao desenvolvimento de novos polímeros para minimização de impactos devido à dificuldade de degradação natural das cadeias de polímeros sintéticos no meio ambiente (MARIANO, 2013).

As desvantagens dos nanocristais se referem a sua baixa estabilidade térmica que pode dificultar o processamento junto a algumas matrizes termoplásticas (SILVÉRIO, 2013).

2.3 Processamento de polímeros

A transformação do polímero em um produto final industrializado passa por etapas bem definidas, conforme a figura 2, que se inicia na reação de polimerização, passa pela fase de reforço da matriz polimérica e por fim é processado de acordo com o produto que se deseja obter ao fim do processo (SOUZA; ALMEIDA, 2015). Ainda de acordo com Souza e Almeida (2015), a fase de reforço da matriz polimérica também chamada de *compoundagem* pode ocorrer com a adição de um segundo material caracterizando uma blenda, compósito ou composto. A última etapa se caracteriza pela transformação do composto que pode usar várias técnicas, entre elas, a extrusão, injeção e termoformação.

Figura 2 – Fases de processamento de polímeros.



Fonte: Souza (2015).

A definição da técnica a ser utilizada dependerá da geometria e das propriedades que se deseja ter do polímero transformado. A técnica conhecida como *casting* produz os compósitos, blendas ou compostos em formatos geométricos de filmes a partir das reações de síntese de polímeros (JESUS, 2009). A técnica de eletrofiação ou *electrospinning* é caracterizada pela aplicação de uma diferença de potencial em uma solução polimérica, a partir de um coletor fixo ou rotativo, a fim de produzir nanofibras com alto desempenho em parâmetros térmicos e mecânicos (HUANG et al., 2003).

2.3.1 Técnicas de processamento *casting* e eletrofiação

A técnica *casting* é produzida a partir do espalhamento da solução da amostra sobre uma placa de vidro onde ocorre a evaporação completa do solvente com a formação de um filme sobre a placa. A evaporação do solvente ocorre através de um processo de aquecimento e a espessura do filme pode ser controlada de acordo com a concentração da amostra (JESUS, 2009).

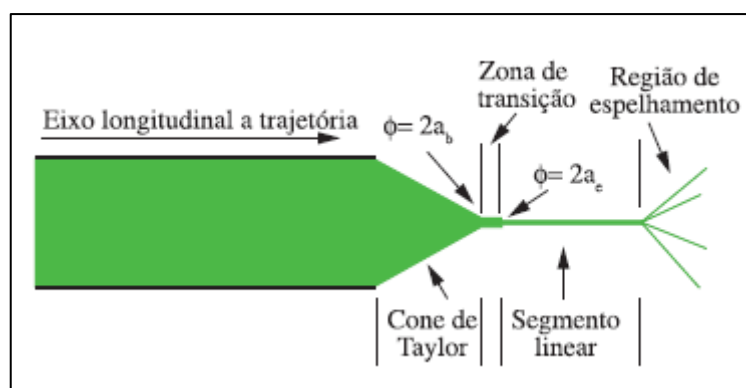
A técnica de eletrofiação ou *electrospinning* foi proposta por Formhal em 1938 e tem sido explorada na produção de compósitos de nanofibras a partir de polímeros tais como o Poli(álcool vinílico), Poli(ácido láctico) e Poli(vinil pirrolidona). A técnica é caracterizada por produzir nanofibras através da aplicação de uma diferença de

potencial sobre uma solução polimérica, que se projeta a partir de um Cone de Taylor, produzindo a evaporação do solvente e o estiramento da solução do composto, compósito ou da blenda (HUANG et al. 2003).

A partir dos estudos de Renekin e Yarin, foi proposta a divisão do jato eletrofiado em quatro regiões conforme a figura 3, sendo essas regiões denominadas cone de Taylor, zona de transição, segmento linear e região de espelhamento. Dentre essas regiões, o cone de Taylor é visível durante o processo de eletrofiação pela formação de uma gota que se forma ao longo do eixo da trajetória de processamento do polímero e submetida a uma diferença de potencial, sofre um estiramento até a região denominada zona de transição (COSTA et al., 2012).

Na zona de transição ocorre uma redução do diâmetro inicial do jato que passa pela região do segmento linear, caracterizada por uma taxa de estiramento entre 10^2 a 10^3 s^{-1} conforme estudos experimentais. A pequenas distâncias (2 a 4 cm) o estiramento do segmento linear é mantido, no entanto, a distâncias maiores ocorre o espalhamento do jato (COSTA et al., 2012).

Figura 3 – Regiões de divisão do jato eletrofiado.



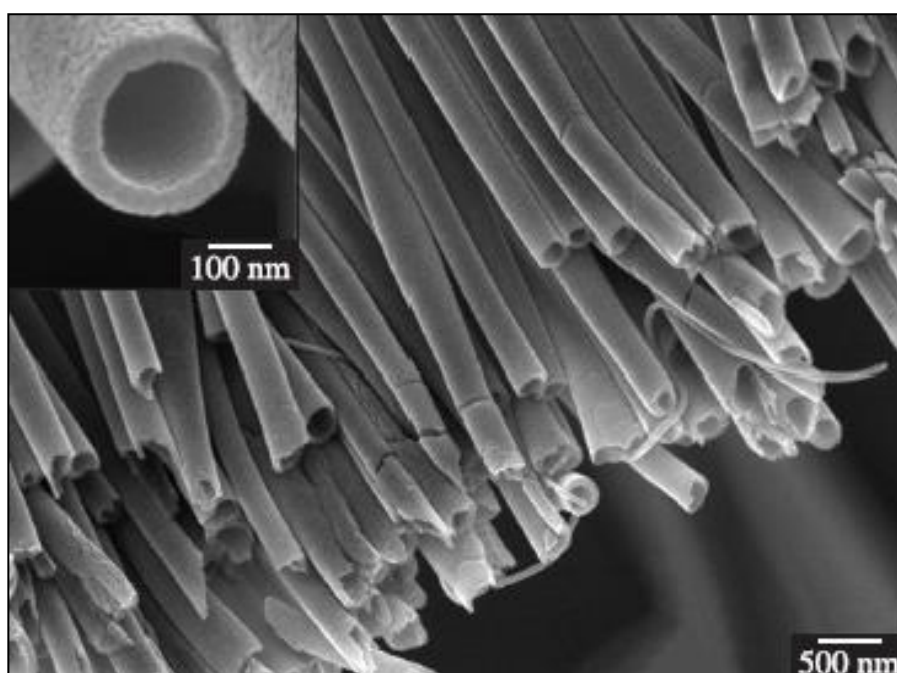
Fonte: Costa et al. (2012).

Entre as características de aplicação dessa técnica a soluções poliméricas, é reportado por Costa et al. (2012) a baixa velocidade de produção de nanofibras e que um dos desafios atuais é a procura por maiores produtividades quanto a velocidade de aplicação de soluções. Entre as modificações citadas pelo autor para aumentar a velocidade é a utilização de coletores rotativos que podem também afetar a morfologia das nanofibras tornando-as alinhadas a altas rotações. O autor aponta ainda que a utilização de sais e nanotubos de carbono pode auxiliar na condutividade elétrica da solução fornecendo maiores taxas de produção de nanofibras.

De acordo com Huang et al. (2003), é necessário a aplicação de uma alta voltagem para produzir o estiramento com geometria variável entre nano a micrometros, como pode ser avaliado na figura 4. As nanofibras produzidas no processo de eletrofiação podem apresentar melhorias nas propriedades mecânicas dos materiais mantendo as características de flexibilidade comum a maioria dos polímeros. A técnica é muito competitiva no desenvolvimento de blendas e compósitos.

Entre as características morfológicas e geométricas apontadas por Guerrini et al. (2006) na obtenção das nanofibras estão a viscosidade da solução polimérica, a condutividade elétrica e a tensão superficial, sendo que a concentração do polímero e sua consequente viscosidade tem papel fundamental na eletrofiação. A tensão superficial está relacionada a tensão aplicada de forma que ocorra a formação da gota e ocorra o processo de fiação. Além desses parâmetros, a condutividade e o campo elétrico também são importantes para garantir a evaporação do solvente e formação das nanofibras, de forma que a distância de trabalho entre a ponta do bico injetor e o coletor terão impacto na adequada formação de nanofibras. Costa et al. (2012) também aponta parâmetros ambientais como temperatura, umidade e composição do ar como influenciadores no processo de formação dos jatos poliméricos e das nanofibras.

Figura 4 – Microscopia de nanofibras de celulose produzidas por eletrofiação.



Fonte: Huang et al. (2003).

Entre as aplicações práticas da eletrofição, Costa et al. (2012) destaca o emprego de nanofibras poliméricas na área de engenharia tecidual médica, com destaque a membranas de liberação de fármacos, curativos, próteses e tecidos. O autor ainda destaca a aplicação de eletrofição em sensores, agricultura e purificação de água.

2.4 Álcool polivinílico (PVA)

O Álcool Polivinílico ou Poli(álcool vinílico) mais conhecido pela sigla PVA é um polímero produzido comercialmente a partir do monômero acetato de vinila que ocorre a partir de uma reação de polimerização entre o monômero e um grupo hidroxila. Foi sintetizado pela primeira vez em 1924 pela hidrólise do acetato de polivinila com etanol e hidróxido de potássio. Entre as suas características, tem propriedades inodoras e insípidas, apresentando-se como um material translúcido. O PVA é parcialmente solúvel em álcool, mas insolúvel com outros solventes orgânicos. A temperatura de fusão do Álcool Polivinílico se situa entre 180 e 190°C e o peso molecular do polímero varia entre 26.000 e 30.000 com grau de hidrólise entre 86 e 89% (FAO, 2004).

Como a hidrólise não ocorre para 100% dos monômeros, a polimerização do acetato de vinila para poli (acetato de vinila) caracteriza o PVA como um copolímero, sendo que as duas fases coexistem, mas geralmente com altas taxas de PVA (PEPPAS; HASSAN, 2000).

O PVA é muito utilizado em diversas aplicações industriais, dentre elas, com destaque ao uso como adesivos e filmes. Também se tem utilizado o PVA na indústria têxtil e de processamento de papel (ARANHA; LUCAS, 2001).

2.5 A cultura da mandioca no Brasil

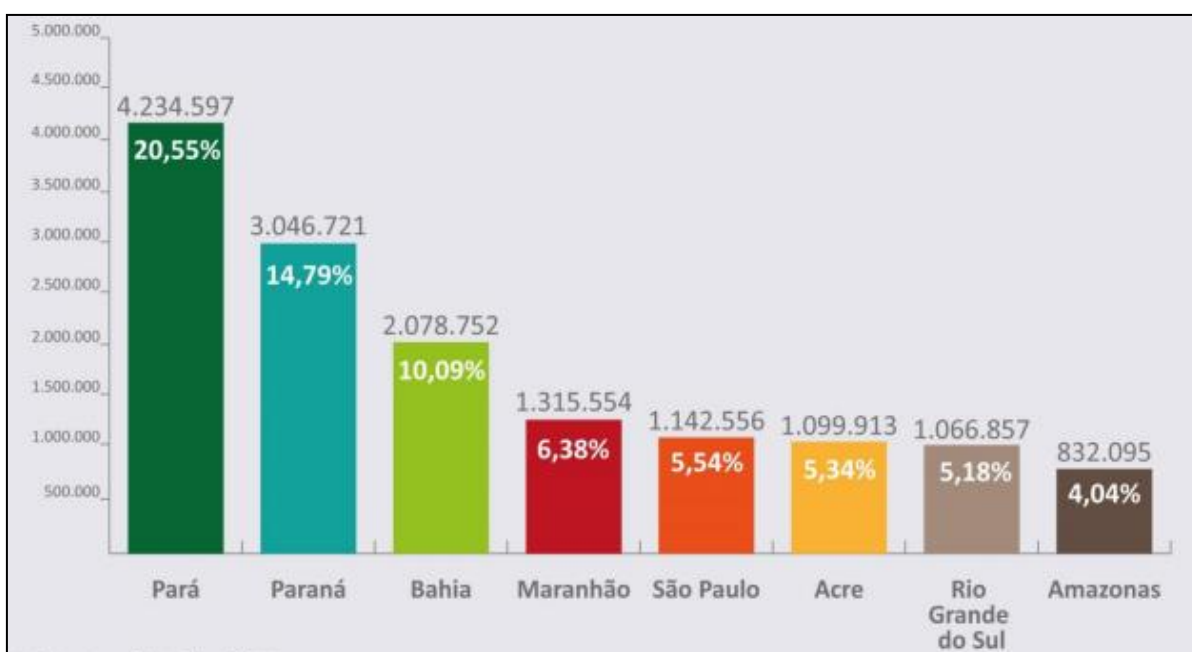
A cultura da mandioca teve uma produção de 20,6 milhões de toneladas no ano de 2017 no Brasil conforme dados da Embrapa sendo que o estado com maior produção é o Pará com 20,55% da produção nacional, seguido pelo estado do Paraná

com 14,79%, o estado da Bahia com 10,09% e o estado do Maranhão com 6,38% conforme figura 5 (EMBRAPA, 2017).

Em outro estudo desenvolvido, a Embrapa (2016) avalia os desafios para maior eficiência e dinamização do setor de produção da mandioca, que apresenta grandes diferenças entre os dois principais polos produtores no Brasil, Nordeste e Sul. Entre os aspectos que necessitam ser desenvolvidos no Brasil incluem-se o manejo do solo, produtividade por hectare e a redução dos problemas ambientais no processamento das raízes da mandioca. Para promover um maior nível de sustentabilidade da cultura da mandioca que pode usar até 18 toneladas de água por tonelada de amido extraído da fécula, sugere-se realizar o reaproveitamento dos resíduos gerados no processamento das raízes (EMBRAPA, 2016).

O processamento da mandioca no Brasil visa obtenção de produtos que são utilizados em sua maior parte dentro do país, tais como a fécula e a farinha, no entanto, o processo de produção está associado a geração de quantidades significativas de resíduos sólidos e líquidos (FIORDA et al., 2013). No processo de produção são gerados resíduos provenientes do bagaço e da casca da mandioca, dentre esses resíduos, constata-se a presença de materiais lignocelulósicos tais como polímeros naturais, entre eles, a celulose, a lignina e a hemicelulose (EMBRAPA, 2003).

Figura 5 – Maiores produtores de mandioca no Brasil em toneladas por ano.



Fonte: Embrapa (2017).

Assim como o amido, a celulose é um polímero com base na glicose, com alta massa molecular, insolúvel em água, caracterizado como o principal componente da parede da biomassa vegetal. As moléculas de celulose apresentam uma estrutura cristalina caracterizada por uma configuração ordenada, rígida e inflexível e uma estrutura amorfa caracterizada por uma configuração flexível. A lignina, ao contrário, não possui uma estrutura cristalina, sendo considerada como um polímero amorfo (CASTRO, 2009).

O trabalho de Leite (2016) que fez a caracterização de nanofibras de celulose a partir de subprodutos da mandioca, para a espécie *manihot esculenta crantz* obteve a composição química do bagaço e casca da mandioca quanto aos polímeros lignocelulósicos, com valores de 14,8g de celulose para 100g de amostra seca para a casca da mandioca e 6,7g de celulose para 100g de amostra seca para o bagaço.

2.6 Propriedades e caracterização dos polímeros

A caracterização de materiais parte da análise de suas propriedades mecânicas, térmicas, químicas, elétricas e ópticas. Os polímeros são caracterizados por possuírem uma densidade ou peso específico inferior ao dos metais, no entanto, apresentam desvantagens em propriedades que podem inviabilizar o uso comercial de um material sintetizado (ALMEIDA; SOUZA, 2015).

Assim, faz-se necessário a caracterização das principais propriedades que irão servir de referência para avaliar possíveis aplicações do material sintetizado. Dentre os ensaios, podem ser destacados os ensaios de caracterização térmica e das propriedades químicas do material sintetizado (ALMEIDA; SOUZA, 2015).

2.6.1 Propriedades térmicas

Os polímeros sofrem alterações de sua estrutura a temperaturas inferiores que a maioria dos metais comerciais e dos materiais cerâmicos. Desta forma é importante avaliar o calor específico, que mede a quantidade necessária de energia térmica para

elevar a temperatura do material. Os materiais poliméricos apresentam calor específico maior que a maioria dos metais e quanto mais cristalino for o polímero, maior será o calor específico (ALMEIDA; SOUZA, 2015).

Outras propriedades associadas a condição térmica são a condutibilidade térmica, que mede a quantidade de calor conduzida pelo material por uma determinada taxa de tempo e as temperaturas de transição, dentre elas, a temperatura de transição vítrea e temperatura de fusão (ALMEIDA; SOUZA, 2015).

A temperatura de transição vítrea está associada a temperatura limite entre os estados rígido e flexível de comportamento da região amorfa do polímero. A temperatura de fusão cristalina é uma importante propriedade térmica que determina a temperatura limite ao qual o polímero tem a degradação das suas cadeias (ALMEIDA; SOUZA, 2015).

Entre as técnicas de caracterização térmica se destaca a DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), onde a amostra e a referência são aquecidas isoladamente por controles individuais. O ensaio de DSC permite obter os valores de temperatura de transição vítrea, fusão cristalina, entalpia de fusão, calor específico e grau de cristalinidade dos polímeros (ALMEIDA; SOUZA, 2015).

Outro ensaio muito utilizado para caracterização térmica é a Análise Termogravimétrica conhecido pela sigla TGA ou TG (*Thermogravimetric Analysis*). Trata-se de uma técnica ao qual é medida a taxa de perda de peso do material medida de forma contínua com o aquecimento de uma amostra com taxas constantes. O uso deste ensaio possibilita o estudo da estabilidade térmica do polímero, a composição dos compostos formadores do polímero, a temperatura de fusão e a degradação das cadeias (ALMEIDA; SOUZA, 2015).

2.6.2 Propriedades químicas

O processamento dos polímeros a nível molecular muitas vezes é realizado a partir de átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio. De acordo com a blenda, compósito ou reforço que pode ser incorporado aos polímeros, as forças moleculares referentes as ligações terão grande impacto quanto as propriedades dos polímeros.

As ligações podem ser iônicas, através da doação de elétrons, ou covalentes, que é predominante nos polímeros onde ocorre o compartilhamento de elétrons. Outras características químicas importantes são a solubilidade e a reatividade (ALMEIDA; SOUZA, 2015).

A técnica de difração de raios-x ou difratometria de raios-x (DRX) é uma técnica de caracterização de estruturas cristalinas desenvolvida a partir do início do século 20. Consiste na emissão de raios-x sobre um material e através do uso da propriedade da difração do comprimento de onda, demonstra um padrão característico para identificar as redes cristalinas do material. Entre as utilidades desta técnica pode-se destacar a análise das fases amorfas e cristalinas dos polímeros, além dos estudos de transformações de fase de materiais (FONSECA FILHO; LOPES, 2013).

A técnica de microscopia eletrônica de varredura conhecida com MeV, é uma técnica de caracterização morfológica que ocorre através de uma varredura de um feixe de elétrons sobre a superfície de uma amostra. Produz um retrato de alta resolução do material sintetizado e é muito utilizado como técnica complementar a caracterização do polímero (ALMEIDA; SOUZA, 2015).

O ensaio de espectroscopia por infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) avalia a frequência característica no espectro do infravermelho do material devido a vibração-rotação das moléculas. A técnica consiste na emissão de um feixe duplo em uma amostra e uma referência, a partir do aquecimento de um bastão de carvão de silício a temperaturas entre 1.100 e 1.200 °C. Este ensaio permite identificar os componentes da cadeia polimérica, o grau de cristalinidade, a detecção de reações químicas como a degradação e a distinção entre os isômeros (ALMEIDA; SOUZA, 2015).

2.7 Tratamento de resíduos lignocelulósicos

O tratamento dos resíduos lignocelulósicos é necessário para que ocorra extração dos *nanowhiskers* de forma que sem a hemicelulose e a lignina, seja possível obter uma fibra com melhores propriedades mecânicas, químicas e térmicas. Diversas

fontes de matéria prima tais como bagaço de mandioca, cana de açúcar, fibra de milho são fontes de materiais celulósicos (SANCHEZ et al., 2010).

Para remoção da hemicelulose e da lignina, os processos de Mercerização e Branqueamento auxiliam no aumento da cristalinidade da fibra com a sua remoção parcial além de proporcionar maior rugosidade na superfície da fibra, propriedade importante para aderência entre a fibra e a sua matriz de reforço (TEODORO et al., 2012).

Além dos processos de Mercerização e Branqueamento, Teodoro et al. (2012) e Martínez-sanz et al. (2010) recomendam a hidrólise ácida seguida de centrifugação e diálise com membrana de celulose para remoção do excesso de ácido, processos estes que fornecem condições de aumento da cristalinidade e obtenção dos *nanowhiskers*. Também são destacados os ganhos nas propriedades mecânicas tais como o aumento da resistência a tração, elevado módulo de elasticidade e redução do peso específico, propriedades estas que podem ser utilizadas em reforços de matrizes poliméricas.

2.8 Condições operacionais e ambientais para processamento por eletrofiação

Huang et al. (2013) apresenta as condições operacionais para se realizar o processamento de polímeros por eletrofiação. O laboratório para processamento do polímero eletrofiado precisa dispor de uma fonte de diferença de potencial, uma bomba injetora que receberá a solução contendo o polímero e uma fonte receptora do material jateado que pode ser fixa ou rotativa, mantendo as condições de isolamento do ambiente durante a aplicação da tensão na solução. De acordo com Guerrini et al. (2006), Costa et al. (2012), Martínez-sanz et al. (2010), distâncias de 8 a 25 cm já foram utilizadas em experimentos envolvendo fibras tratadas de celulose a partir da eletrofiação. A tensão de trabalho também pode variar entre 10 e 18 kV, dependendo das condições de trabalho.

Quanto aos parâmetros ambientais, os trabalhos de Htike, Long e Sukigara (2012) e Peresin et al. (2010) apresentam os efeitos da umidade na operação de eletrofiação de soluções de PVA com reforço de nanocristais de celulose. Os autores

verificaram que a umidade tem impacto nas características e propriedades mecânicas dos nanocompósitos eletrofiados, onde os melhores resultados foram alcançados para faixas de umidade relativa do ar entre 30 e 40%. O trabalho de Peresin et al. (2010) reforça que acima de 50% de umidade relativa do ar, apenas uma pequena parte das fibras eletrofiadas atingiu o coletor.

Em relação ao efeito da temperatura, o trabalho de Jabur, Abbas e Aldain (2015) demonstra que a temperatura tem papel importante durante a fase de evaporação do solvente no processo de eletrofiação e conseqüentemente impactos na morfologia e nas propriedades mecânicas do jato eletrofiado. A análise da porosidade das nanofibras eletrofiadas revelou que com o aumento da temperatura ambiente, a porosidade das fibras diminui, o que levou a melhores propriedades mecânicas dos jatos eletrofiados. Outro parâmetro que apresenta sensibilidade a eletrofiação é a viscosidade da solução, sendo que a diluição da matriz polimérica de PVA em água é citada entre 8 e 13% por autores como Rwei e Huang (2012) e Gerrini et al. (2006).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é realizar a síntese de um nanocompósito que envolve uma matriz polimérica de Álcool Polivinílico (PVA) com reforço de nanocristais ou *nanowhiskers* de fibra de mandioca a partir do processamento por eletrofiação ou *electrospinning*.

3.2 Objetivos específicos

Os principais parâmetros a serem alcançados com a síntese do compósito a partir da fibra da mandioca:

- Avaliar as propriedades térmicas e químicas através da realização de ensaios com concentrações de 0%, 1%, 2,5% e 5% de reforço de fibra de mandioca na matriz polimérica de Álcool Polivinílico (PVA), utilizando o processamento através da técnica eletrofiação;
- Comparar os resultados de análise das propriedades térmicas e químicas obtidas com o processo de síntese do compósito, a partir do processo de eletrofiação com o processo de *casting*, conforme as condições e resultados do trabalho de Schoeler (2016);
- Estudar as condições necessárias para produção da técnica de eletrofiação em matriz polimérica de PVA com reforço de *nanowhiskers* de celulose quanto as condições ambientais de temperatura e umidade do ar e quanto as condições de trabalho como tensão de trabalho, distância entre a fonte emissora e o coletor, tipo de coletor fixo ou rotativo e velocidade de trabalho.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Para o adequado desenvolvimento do projeto foram adquiridos materiais diversos além do uso de equipamentos disponíveis nos laboratórios da Universidade Tecnológica Federal do Paraná *campus* Medianeira. Entre os materiais utilizados nesse projeto de síntese polimérica a partir da fibra da mandioca:

- Resíduos provenientes da extração do bagaço da mandioca que foram adquiridos em unidade de processamento de mandioca na cidade de Missal, estado do Paraná;
- Álcool Polivinílico (PVA) granulado a partir de matéria-prima disponibilizada pelo curso de mestrado em Tecnologias Ambientais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, *campus* Medianeira;
- Membrana de celulose *dialysis tubing cellulose membrane* com 33 milímetros de diâmetro cedida pelo curso de mestrado em Tecnologias Ambientais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, *campus* Medianeira.

4.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados para o desenvolvimento do projeto:

- Equipamento *electrospinning* para processamento das nanofibras do compósito disponível no Laboratório de Processamento de Polímeros da UTFPR *campus* Medianeira;
- Equipamento para elaboração de ensaio de Termogravimetria (TG) Perkin Elmer STA 6000 disponível no Laboratório de Análises Térmicas e Espectrometria de Combustíveis e Materiais da UTFPR *campus* Medianeira;
- Espectrofotômetro Perkin Elmer Spectrum 100 para elaboração de ensaio de Espectrofotometria no Infravermelho disponível no Laboratório de Análises

Térmicas e Espectrometria de Combustíveis e Materiais da UTFPR *campus* Medianeira;

- Difratorômetro para elaboração do ensaio de difração de raios-x disponível no Laboratório de Ciências Físicas da Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA) *campus* Foz do Iguaçu;
- Microscópio Eletrônico de Varredura (MeV), para elaboração de análise morfológica disponível no Laboratório da Universidade Federal do Paraná, *campus* Palotina.

4.3 Métodos

Para síntese e processamento do nanocompósito, foi necessário extrair os *nanowhiskers* dos resíduos da mandioca a partir do tratamento químico da Fibra Bruta da Mandioca (FBM). Obtidas as nanofibras foi dada sequência a caracterização de suas propriedades térmicas e químicas incluindo o compósito de matriz de PVA com reforço de *nanowhiskers*. Nessa etapa do projeto a caracterização das propriedades foi realizada a partir dos ensaios de Termogravimetria, Espectrofotometria no infravermelho e Difração de Raios-X, além da análise morfológica com o Microscópio Eletrônico de Varredura (SCHOELER, 2016). Cada uma das etapas necessárias podem ser descritas de forma breve conforme considerações abaixo, incluindo a sequência de tratamento químico da FBM conforme condições apontadas no trabalho de Schoeler (2016).

4.3.1 Fibra bruta de mandioca (FBM), mercerização e branqueamento

A Fibra Bruta de Mandioca foi obtida em uma indústria de beneficiamento de mandioca localizada no município de Missal, Paraná. O resíduo coletado apresentava alto grau de umidade incorporada, por este motivo, a FBM foi seca em estufa de circulação forçada a 70°C por um período de 24 horas. Após o período de 24 horas, a FBM foi submetida a um processo manual de moagem a fim de obtenção de uma granulometria mais fina, assim como foi realizada a remoção de impurezas.

A Mercerização envolve o primeiro tratamento químico para remoção da hemicelulose, lignina e gorduras presente na Fibra Bruta de Mandioca (FBM). Seguindo as mesmas condições do trabalho de Schoeler (2016) foi preparada uma amostra de 10 g de FBM já seca em estufa ao qual foi colocada em agitação mecânica a 50°C por 120 minutos em uma solução de 200 mL de Hidróxido de Sódio (NaOH) com concentração 2%. Ao término do período de agitação, a solução contendo a fibra de mandioca foi lavada e filtrada utilizando água destilada com auxílio de uma bomba de sucção a vácuo até que a solução atingisse pH 7.

Após a etapa de mercerização, foi dada sequência a etapa de branqueamento, também com objetivo de remoção da hemicelulose, lignina e gorduras residuais na Fibra Bruta de Mandioca (FBM). A amostra de FBM já mercerizada foi submetida a agitação mecânica a 50°C por 90 minutos em uma solução de 200 mL de Hidróxido de Sódio (NaOH) com concentração de 2% e uma solução de 200 mL de Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂) com concentração de 11%. Ao término do período de agitação, a solução contendo a fibra de mandioca foi lavada e filtrada com auxílio de uma bomba de sucção a vácuo até que a solução atingisse pH 7.

A Fibra Purificada de Mandioca (FPM) proveniente do processo de Mercerização e Branqueamento foi armazenada em ambiente refrigerado para continuidade do processo do tratamento químico. Uma parte dessa amostra foi seca em estufa a 70°C por um período de 8 horas para realização dos ensaios de espectroscopia no infravermelho (FTIR), análise térmica (Termogravimetria) e Difração de Raios-X.

4.3.2 Extração dos *nanowhiskers*

Seguindo o tratamento químico para obtenção dos *nanowhiskers*, a FPM foi submetida a hidrólise ácida, sendo que foram seguidas as orientações do trabalho de Schoeler (2016) mantendo a FPM úmida em continuidade ao processo de mercerização e branqueamento.

A metodologia utilizada para hidrólise ácida foi realizada a partir de uma solução de Ácido Sulfúrico (H₂SO₄) de concentração 60% (v/v) a partir de uma relação de 20 mL/g de relação ácido/fibra. O ácido sulfúrico foi adicionado as fibras em gotas

a partir de um funil separador sob agitação constante por um período de 75 minutos. A adição de ácido sulfúrico as fibras foi realizado em banho de gelo.

Após o término do período de adição do ácido as fibras, foi adicionada água gelada a solução em volume equivalente ao que foi realizada a hidrólise com o objetivo de cessar a reação. A suspensão então foi lavada por centrifugação em períodos de 15 minutos, rotação de 6000 rpm e temperatura de 10°C. Este processo foi realizado diversas vezes a fim de remover o excesso de ácido presente na solução da FPM que sofreu hidrólise, sendo que a solução foi lavada até o sobrenadante ficar turvo nas mesmas condições apontadas por Schoeler (2016), no entanto, medindo o pH até a solução atingir a neutralidade.

Após a centrifugação, a solução foi submetida a diálise com água destilada em membrana de celulose até a suspensão atingir pH próximo a água da diálise, ou seja, pH próximo de 7. Com a conclusão da diálise, a solução foi colocada em banho de ultrassom por um período de 10 minutos com frequência de 10 kHz. Concluída esta etapa, a solução com os *nanowhiskers* foi armazenada sob refrigeração e foram adicionadas 4 gotas de clorofórmio a fim de evitar a proliferação de microrganismos na solução.

Assim como no trabalho de Schoeler (2016), após a obtenção dos *nanowhiskers* de mandioca (NWM), a incorporação da solução de NWM à matriz de PVA foi realizada mantendo as condições de umidade da amostra, de forma que para as diferentes concentrações de NWM e PVA, foram calculadas as quantidades necessárias de água destilada para complementar a concentração da solução de PVA a partir da umidade presente na solução de NWM.

4.3.3 Reforço de *nanowhiskers* em matriz de PVA

De acordo com o equipamento disponível no Laboratório de Processamento de Polímeros da UTFPR, foram calibradas porcentagens massa/massa entre 8 e 13% de PVA (com variações de 1%) em solução de água ultrapura para o jateamento do polímero com a aplicação da diferença de potencial.

Após encontrar a porcentagem de diluição de PVA que forneceu as condições ótimas de jateamento de fibras poliméricas, ou seja, concentração de 11%, a solução

de *nanowhiskers* após seca em estufa na temperatura de 70°C por 8 horas, foi incorporada à matriz de PVA nas porcentagens de 0%, 1%, 2,5% e 5%. Com a secagem dos *nanowhiskers*, os mesmos foram incorporados a matriz de PVA sob agitação constante pelo período de 60 minutos.

Foram preparadas amostras com diluição de PVA na concentração de 11% em água ultrapura com a presença de 0%, 1%, 2,5% e 5% de *nanowhiskers*, aos quais foram caracterizados pelos ensaios de espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR), difração de Raio-X (DSC), análise morfológica a partir de microscopia eletrônica de varredura (MeV) e ensaio térmico de Termogravimetria (TG).

4.3.4 Aplicação do processo de eletrofiação

Para aplicação do processo de eletrofiação é fundamental, conforme já discutido, encontrar a viscosidade adequada para que ocorra a formação de cone de Taylor e jateamento do material. Outras características importantes para se obter o resultado desejado da técnica são a definição da distância entre a fonte emissora e receptora do jateamento do polímero, a tensão aplicada e as condições de umidade durante a realização do experimento. Outra característica importante é quanto a posição do coletor que pode ser fixo ou rotativo e que tem impacto na morfologia com que as fibras vão se formando com o desenvolvimento do experimento.

Foram testadas diversas configurações para se chegar ao jateamento adequado da solução polimérica no coletor fixo e no coletor rotativo. Para as configurações do trabalho foram utilizadas distâncias variando de 8 e 12 cm entre as fontes emissora e receptora e uma tensão entre 15 e 18 kV.

Com as recomendações de autores da bibliografia, os trabalhos de eletrofiação foram realizados com a umidade relativa do ar na faixa entre 30 e 40%, conforme medidor presente no Laboratório de Processamento de Polímeros da UTFPR *campus* Medianeira. A faixa de temperatura de trabalho foi fixada entre 20 e 30°C, pois temperaturas inferiores podem diminuir a evaporação do solvente e consequente impacto nas propriedades mecânicas do nanocompósito.

Após a aplicação da técnica de eletrofição nas soluções de PVA com diferentes concentrações de *nanowhiskers* em coletor fixo e coletor rotativo, as mesmas foram armazenadas em folhas de alumínio para realização dos ensaios de espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR), difração de Raios-X (DSC), Termogravimetria (TG) e morfologia a partir de microscópio eletrônico de varredura (MeV).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Tratamento da fibra bruta da mandioca

Como já apresentado no referencial teórico, o bagaço da mandioca apresenta alto teor de umidade. A Fibra Bruta de Mandioca (FBM) obtida junto a unidade de beneficiamento apresenta na sua composição material fibroso, proteínas, gorduras, amido além de umidade. A tabela 1 apresenta a composição destes e demais materiais.

Tabela 1 – Porcentagem de composição de materiais na FBM.

Composição	Fibra Bruta	Proteína Bruta	Extrato Estéreo	Amido Livre	Matéria Seca	Umidade
Bagaço de Mandioca	19,06	2,82	0,08	2 a 5	15,36	60,00

Fonte: Schoeler (2016) apud Fecularia.

Os resultados obtidos no processo de tratamento químico apresentam coloração escura para a mercerização e uma coloração mais clara para o processo de branqueamento, resultado da ação do Peróxido de Hidrogênio na solução. Estes resultados são compatíveis com os resultados obtidos no trabalho de Schoeler (2016).

Figura 6 – Da esquerda para a direita os processos de mercerização e branqueamento.



Fonte: Aatoria própria (2021).

Observa-se ao longo do processo de hidrólise que a coloração da solução parte de uma solução clara para uma solução de cor mais escura conforme a figura 6. Ao término da hidrólise ácida é realizado o processo de lavagem para remoção do excesso de ácido utilizando a centrifugação e em seguida, é realizada a diálise com

membrana de celulose onde a solução apresenta ao final um aspecto turvo com maior viscosidade. A figura 7 apresenta a sequência de tratamento com a hidrólise ácida e a solução de *nanowhiskers* (NWM) após os processos de centrifugação e diálise.

Figura 7 – Da esquerda para a direita, solução após realização de hidrólise ácida e diálise com membrana de celulose.



Fonte: Autoria própria (2021).

5.2 Calibração e resultados da técnica eletrofição

O equipamento para realização da eletrofição foi montado no Laboratório de Processamento de Polímeros da UTFPR *campus* Medianeira e iniciou sua operação com este trabalho. Assim foi necessário realizar a calibração das condições necessárias para obtenção de jateamentos de polímeros sobre o coletor fixo e em segundo momento com o coletor rotativo. As principais características que precisam ser calibradas no início de operação do eletrofiador conforme já apresentado no referencial teórico estão apresentadas na tabela 2 e tratam-se parâmetros ambientais e de operação do próprio equipamento. A partir de variações desses parâmetros foram testadas as melhores configurações para obtenção de fibras eletrofiadas, pois alguns desses parâmetros apresentam impacto de forma a não ocorrer o jateamento da solução no coletor, tanto para o coletor fixo como para o coletor rotativo.

A partir dos melhores resultados que possibilitaram a deposição de fibras nos coletores, resultados estes apresentados na tabela 2, deu-se sequência a realização da eletrofição com as soluções de PVA. Destaca-se que o equipamento de eletrofição é muito sensível as condições ambientais para produção de fibras a partir dos resultados apresentados na tabela 2.

Tabela 2 – Calibração realizada para os trabalhos e operação do eletrofiador.

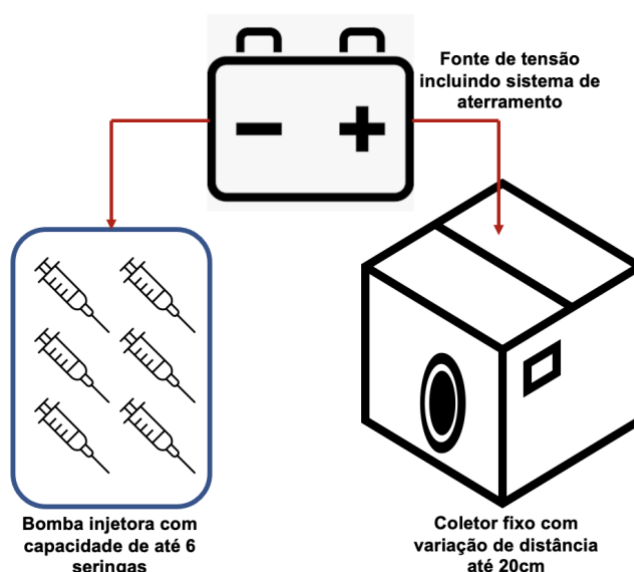
	Temperatura ambiente (°C)	Umidade do ar (%)	Tensão na fonte (kV)	Distância ao coletor (cm)	Concentração da solução de PVA (%)	Velocidade de jateamento (mL/h)
Faixa indicada	Entre 20 e 50°C	< 50%	10 – 18 kV	8 - 25cm	8 – 13%	-
Melhores resultados	Entre 20 e 30°C	Entre 30 e 40%	15 – 18 kV	8 - 12cm	11%	0,92 mL/hora

Fonte: Autoria própria (2021).

5.2.1 Eletrofição com coletor fixo

A figura 8 apresenta o layout do equipamento eletrofiador equipado no Laboratório de Processamento de Polímeros da UTFPR *campus* Medianeira na opção com coletor fixo. É possível observar o diagrama de trabalho com a bomba injetora da solução, a fonte de diferença de potencial e o coletor fixo para a opção de eletrofição por coletor fixo.

Figura 8 – Componentes do equipamento eletrofiador com coletor fixo montado no Laboratório de Processamento de Polímeros da UTFPR *campus* Medianeira.



Fonte: Autoria própria (2021).

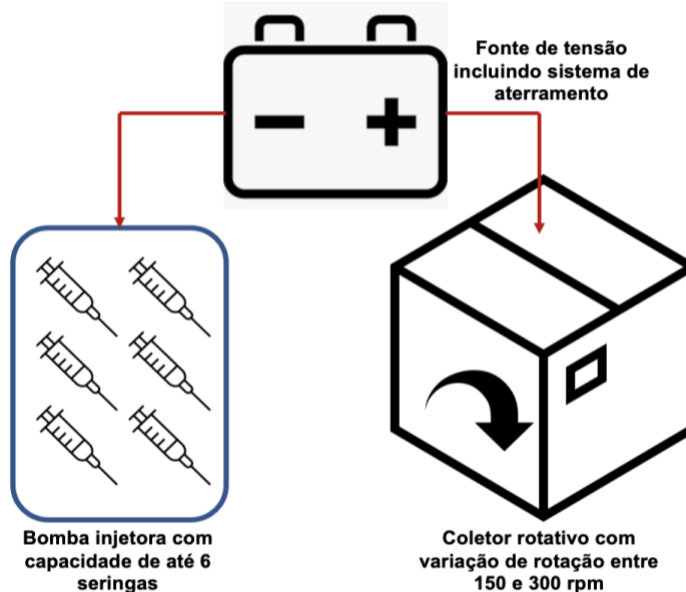
A partir das calibrações realizadas no equipamento para obtenção de jatos de material polimérico (PVA), deu-se sequência ao experimento a partir das soluções de PVA com concentração 11% (PVA11), PVA com reforço de NWM a 2,5% (PVA1125) e PVA com reforço de NWM a 5,0% (PVA115). Observou-se que com o coletor fixo, à medida que a concentração de reforço de NWM aumenta, o filme obtido no processo de eletrofiação se torna mais fino, sendo que para a concentração de NWM igual a 5% não foram obtidos filmes na realização do processo de eletrofiação.

Com a dificuldade de extração do material jateado no coletor fixo, não foi possível realizar os ensaios de espectroscopia no infravermelho (FTIR) e de Termogravimetria (TG) para a concentração de reforço de NWM de 5% pois o jateamento do material não gerou quantidades significativas de amostra.

5.2.2 Eletrofiação com coletor rotativo

A figura 9 apresenta o layout do equipamento eletrofiador equipado no Laboratório de Processamento de Polímeros da UTFPR *campus* Medianeira na opção com coletor rotativo. É possível observar o diagrama de trabalho com a bomba injetora da solução, a fonte de diferença de potencial e o coletor rotativo para a opção de eletrofiação por coletor rotativo.

Figura 9 – Componentes do equipamento eletrofiador com coletor rotativo montado no Laboratório de Processamento de Polímeros da UTFPR *campus* Medianeira.

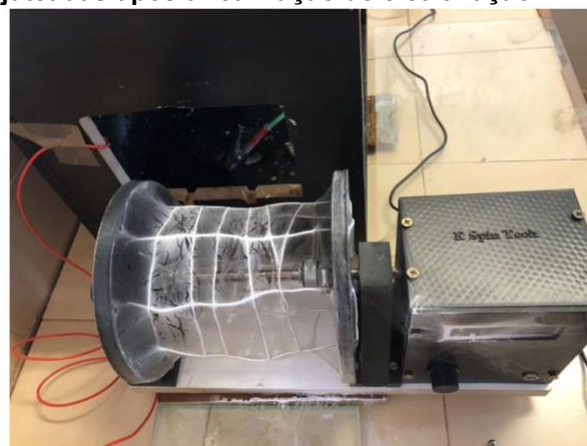


Fonte: Autoria própria (2021).

A partir das calibrações realizadas no equipamento para obtenção de jatos de material polimérico (PVA), deu-se sequência ao experimento a partir das soluções de PVA com concentração 11% (PVA11), PVA com reforço de NWM a 1% (PVA11#1), PVA com reforço de NWM a 2,5% (PVA11#2.5) e PVA com reforço de NWM a 5,0% (PVA11#5).

Observou-se que com o coletor rotativo, à medida que a concentração de reforço de NWM aumenta, o filme obtido no processo de eletrofiação se torna mais fino, sendo que para concentração de NWM de 5% foram obtidas pequenas quantidades de filmes na realização do processo de eletrofiação. Também foi observado que com a adoção de uma cobertura externa ao equipamento de eletrofiação, os filmes obtidos apresentaram maior jateamento no coletor, evitando a dispersão do material na bancada do laboratório e no ambiente, aumentando a produção de fibras jateadas conforme a figura 10 possivelmente devido a influência de movimentações do ar no laboratório.

Figura 10 – Da esquerda para a direita, adoção de cobertura externa sobre o processo de eletrofiação e coletor rotativo com as fibras jateadas após a realização de eletrofiação.



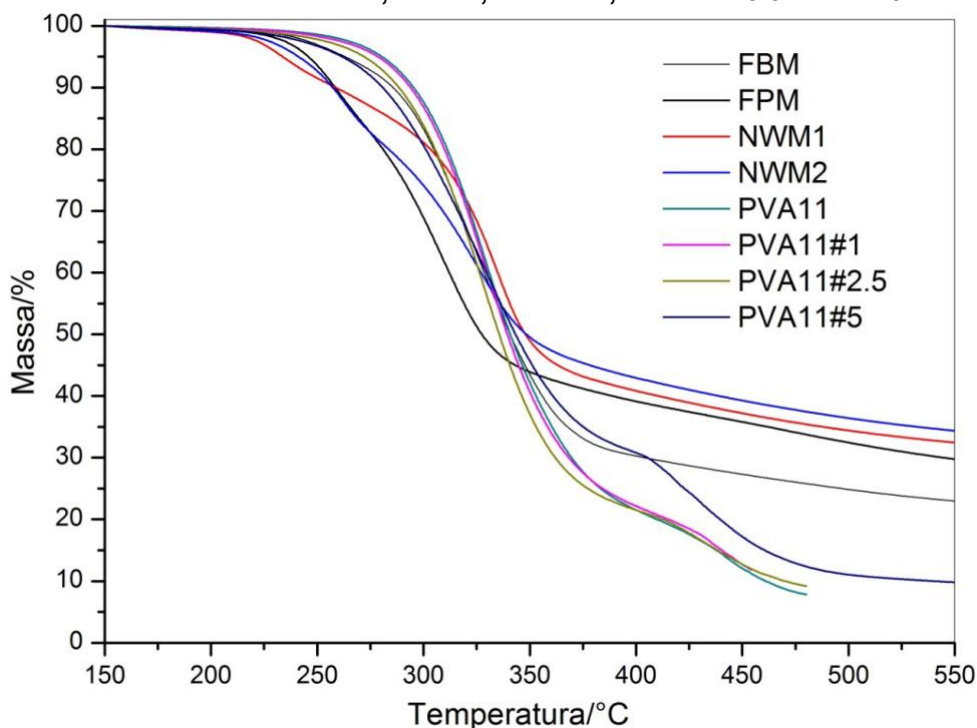
Fonte: Autoria própria (2021).

Para as fibras geradas no processo de eletrofiação PVA11, PVA11#1, PVA11#2.5 e PVA11#5 foram realizados os ensaios de espectroscopia no infravermelho (FTIR), termogravimetria (TG), difração de Raios-X (DSC) e caracterização morfológica através de microscopia eletrônica de varredura (MeV). Devido a baixa produtividade e morfologia de fibras geradas, não foi possível realizar ensaio módulo de elasticidade e tração com o texturômetro que possibilitariam complementar com análise mecânica as demais análises realizadas nas amostras eletrofiadas.

5.3 Análise termogravimétrica da FBM, FPM e NWM

Foram submetidas a análise de termogravimetria a Fibra Bruta de Mandioca (FBM), a Fibra Purificada de Mandioca mercerizada e branqueada (FPM), os *Nanowhiskers* de Mandioca antes da diálise (NWM1) e os *Nanowhiskers* de Mandioca após a diálise (NWM2). A análise de termogravimetria que mede a taxa de perda de material ao longo de faixas de aquecimento é um importante indicador da estabilidade térmica do material avaliado. A figura 11 apresenta as curvas de todos os materiais ensaiados, sendo que nas figuras 12 e 13 é possível comparar os resultados com o trabalho de Schoeler (2016).

Figura 11 – Resultados da análise de termogravimetria das amostras de FBM, FPM, NWM1, NWM2, PVA11, PVA11#1, PVA11#2.5 e PVA11#5.



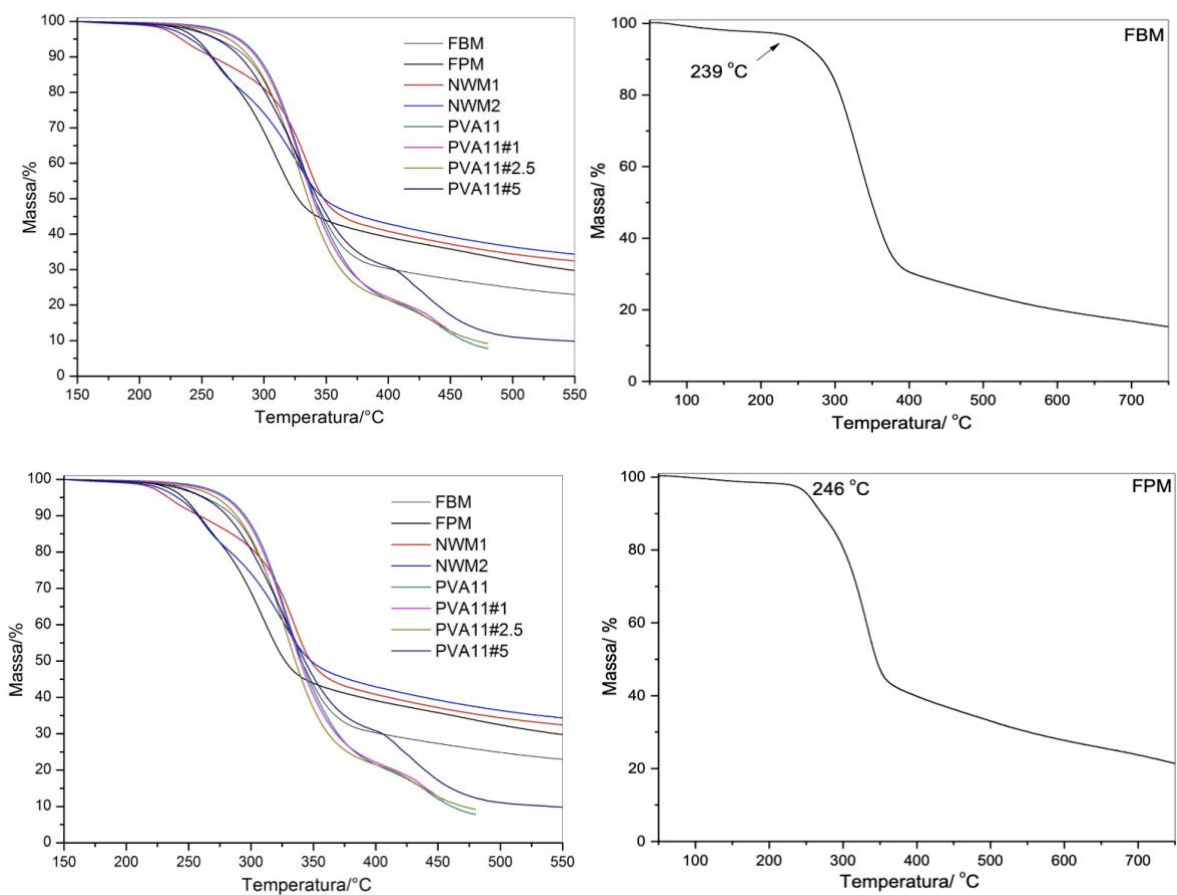
Fonte: Autoria própria (2021).

Os resultados do ensaio de Termogravimetria quando comparados ao trabalho de Schoeler (2016) revelam importantes condições do tratamento químico da FBM, FPM, NWM1 e NWM2 produzidos neste trabalho, tendo em vista que foram utilizados os mesmos procedimentos e sequência de trabalho para obtenção dos *nanowhiskers* da fibra da mandioca.

Quanto a taxa de degradação térmica da FBM e FPM, verificam-se resultados muitos similares com o trabalho de Schoeler (2016) onde maior parte da perda de massa ocorre entre as temperaturas de 250°C à 375°C para FBM e 250°C à 340°C

para a FPM. Observa-se um comportamento similar da Fibra Bruta de Mandioca nos dois trabalhos com maior perda de massa iniciando a temperaturas na faixa de 250°C e 70% de perda de massa a temperaturas próximas de 400°C. Para a Fibra Purificada de Mandioca também observa-se um comportamento similar entre os dois trabalhos com início da perda de massa a temperaturas próximas de 250°C e 55% de perda de massa a temperaturas próximas de 340°C onde ocorre maior estabilidade de perda de massa ao longo da faixa de temperatura ensaiada.

Figura 12 – Comparação de resultado entre as amostras tratadas e eletrofiadas com os resultados de FBM e FPM de Schoeler (2016).

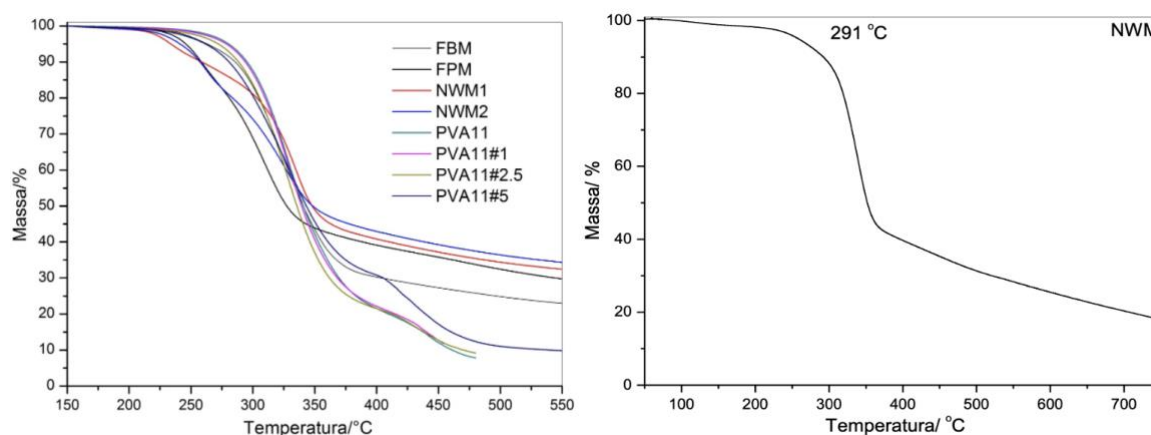


Fonte: Autoria própria (2021).

Para os *nanowhiskers* de mandioca, os resultados comparáveis ao trabalho de Schoeler (2016) deste trabalho referem-se ao NWM2, ou seja, os *nanowhiskers* de mandioca após a realização da diálise. Neste trabalho também foi realizado o ensaio de TG para os *nanowhiskers* de mandioca antes da diálise (NWM1). Os resultados para NW2 são muito similares entre os dois trabalhos revelando que maior parte da perda de massa ocorreu em temperaturas entre 240°C e 350°C nos dois casos para a faixa de aquecimento.

Destaca-se também o comportamento de estabilidade térmica similar entre as amostras de NWM1 e NWM2 neste trabalho até a faixa de 240°C, menor perda de massa para os *nanowhiskers* antes da diálise (NWM1) entre 230°C e 350°C e que após a diálise, os *nanowhiskers* (NWM2) tem menor perda de massa a temperaturas acima de 350°C apresentando comportamento maior estabilidade térmica até o final da faixa de aquecimento do experimento.

Figura 13 – Comparação de resultado entre as amostras tratadas e eletrofiadas com os resultados de NWM de Schoeler (2016).



Fonte: Autoria própria (2021).

De todas as amostras ensaiadas, observa-se maior estabilidade térmica para faixas de temperatura acima de 350°C para os *nanowhiskers* de mandioca após a diálise. Também é possível observar a partir da figura 11 que o tratamento químico a partir da mercerização, branqueamento, hidrólise ácida e diálise forneceu maior estabilidade térmica ao material tratado acima dessa faixa de temperatura para as amostras eletrofiadas com coletor rotativo.

5.4 Análise termogravimétrica do PVA11, PVA11#1, PVA11#2.5 e PVA11#5

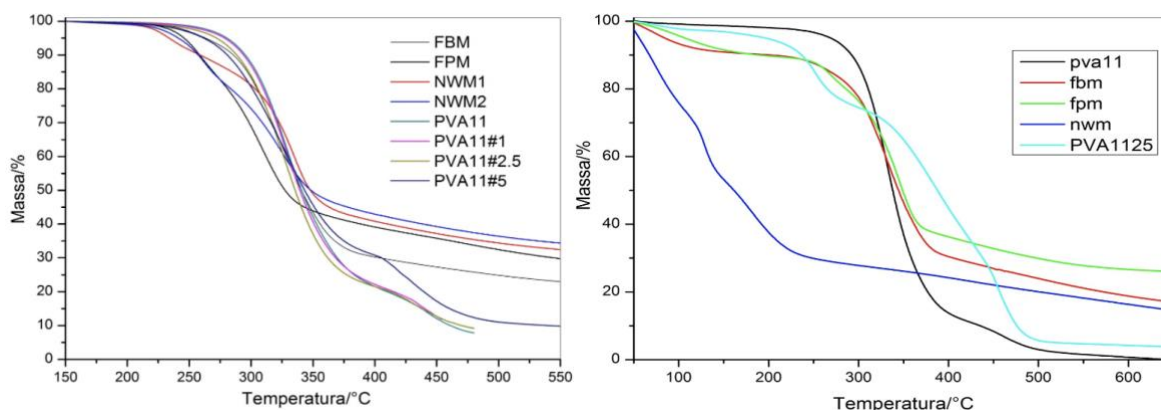
A análise das termogravimetrias eletrofiadas com coletor rotativo do PVA11 (PVA com concentração 11% eletrofiado sem reforço de *nanowhiskers* de mandioca), PVA11#1 (PVA com concentração 11% eletrofiado com reforço de 1% de *nanowhiskers* de mandioca em massa), PVA11#2.5 (PVA com concentração 11% eletrofiado com reforço de 2,5% de *nanowhiskers* de mandioca em massa) e PVA

11#5 (PVA com concentração 11% eletrofiado com reforço de 5% de *nanowhiskers* de mandioca em massa) estão representadas na figura 11.

Pode-se concluir que a adição de reforço de 1%, 2,5% e 5% de NWM produz maior perda de massa que a solução PVA11 ao longo da faixa de temperatura até 320°C onde ocorreu perda de 30% de toda a massa das soluções eletrofiadas PVA11, PVA11#1 e PVA11#2.5 e PVA11#5. Os resultados do PVA11#5 apresentaram menor perda de massa em relação a todas as outras soluções eletrofiadas a partir da temperatura de 350°C destacando-se que 70% de perda de sua massa ocorreu a temperatura de 405°C enquanto para as demais amostras de PVA a degradação de 70% de toda a massa ocorreu a temperaturas entre 360°C e 375°C.

Avaliando as soluções eletrofiadas com diferentes porcentagens de reforço de NWM que a solução PVA11 com 5% de reforço de NWM apresentou melhores resultados de estabilidade térmica a maiores temperaturas inclusive com maior preservação de massa até 550°C onde ocorreu 90% de perda de massa, inclusive para o processamento por coletor fixo e *casting* como se destaca adiante.

Figura 14 – Comparação de resultado entre as amostras tratadas e eletrofiadas com os resultados de PVA11 e PVA1125 eletrofiada com coletor fixo.



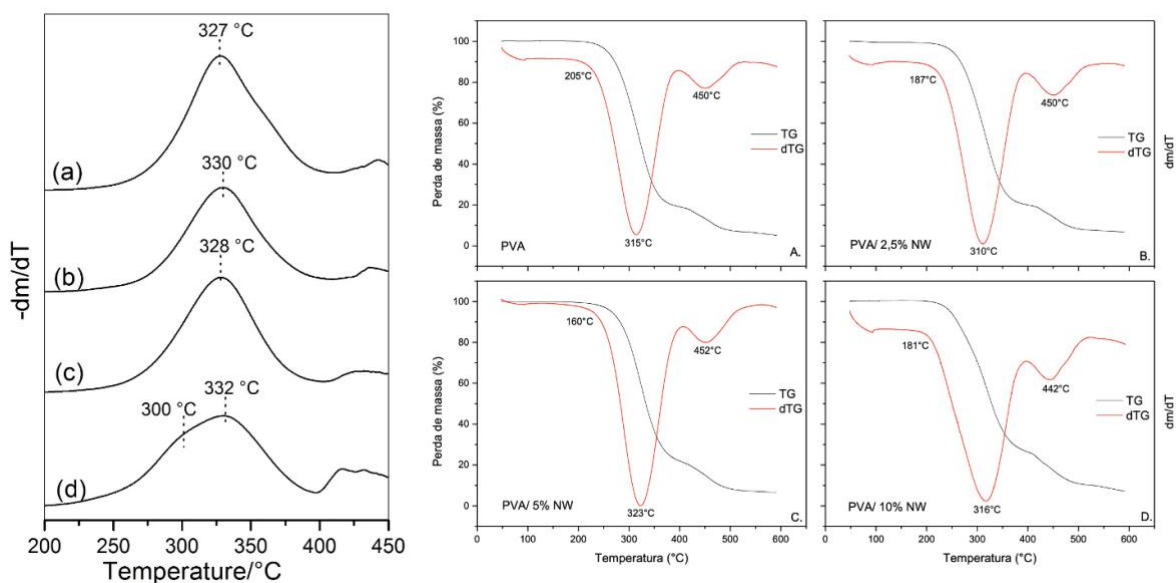
Fonte: Autoria própria (2021).

A figura 14 apresenta as comparações entre os resultados das soluções eletrofiadas em coletor rotativo e coletor fixo. Na primeira etapa do trabalho onde foram realizados os ensaios com coletor fixo, foram registrados os resultados das soluções de PVA11 (PVA eletrofiado com concentração 11% sem reforço de NWM) e PVA1125 (PVA eletrofiado com concentração 11% com reforço de 2,5% de NWM). Não foi possível obter amostras de PVA com concentração 11% e reforço de 5% de NWM com coletor fixo pois não ocorreu a formação de fibras nessa modalidade.

Dos resultados de eletrofição entre as duas modalidades destaca-se que os resultados do PVA11 apresentam uma pequena diferença de estabilidade térmica para o coletor rotativo em relação ao coletor fixo, de forma que quanto a taxa de degradação, a opção entre os dois coletores não apresenta variação significativa nos resultados, tendo em vista que foram utilizadas também as mesmas distâncias e tensão no processo de eletrofição. O coletor rotativo apresenta taxas de estabilidade térmica superiores ao coletor fixo com 10°C de diferença entre si.

Já os resultados entre o PVA11#2.5 e PVA1125 apresentaram bastante variação sendo que a taxa de 10% de degradação térmica ocorreu a temperatura inferior com o coletor fixo em relação ao coletor rotativo sendo 280°C para o coletor rotativo e 240°C para o coletor fixo. Entre as temperaturas de 240°C e 360°C observa-se maior estabilidade térmica na solução eletrofiada com coletor rotativo, no entanto, de forma geral o PVA com 2,5% de NWM eletrofiado no coletor fixo apresentou menor perda de massa que o PVA 2,5% de NWM eletrofiado no coletor rotativo acima da faixa de temperatura de 325°C. Uma das possíveis causas da maior perda de massa do coletor rotativo para o reforço de 2,5% pode ser atribuída as diferenças na incorporação dos NWM à matriz de mandioca que com o coletor fixo ocorreu com a amostra seca em estufa e com o coletor rotativo ocorreu com a incorporação da amostra úmida.

Figura 15 – Comparação dos resultados dos ensaios de TG e dTG para eletrofição de PVA com coletor rotativo esquerda (a) PVA11, (b) PVA11#1, (c) PVA11#2.5, (d) PVA11#5 e direita PVA processado por *casting* do trabalho de Schoeler (2016).



Fonte: Autoria própria (2021).

Em relação a comparação dos resultados de Termogravimetria (TG) e derivada de Termogravimetria (dTG) entre os processamentos por *casting* e eletrofição por coletor rotativo, a figura 15 apresenta o comportamento da taxa de degradação térmica entre os dois tipos de processamento de polímeros. No processamento por *casting*, Schoeler (2016) apresentou os resultados para o PVA com concentração 10 g*L⁻¹ sem reforço de NWM (PVA) e de PVA com concentração com reforços de NWM nas concentrações 2,5% (PVA/NW_{2,5}), 5% (PVA/NW₅) e 10% (PVA/NW₁₀).

Comparando-se os resultados das figuras 16 e 13 é possível concluir que a taxa de degradação do PVA11 eletrofiado no coletor rotativo com o PVA obtido no processo de *casting* (SCHOELER, 2016) são similares nas faixas iniciais de temperatura. Ambos apresentam estabilidade térmica até uma faixa de temperatura de 290°C com 10% de perda de massa à essa temperatura. Acima de 290°C, a amostra de PVA11 eletrofiada apresenta melhores resultados de estabilidade térmica em relação ao PVA obtido a partir do processamento por *casting*.

Já o PVA11#2.5 eletrofiado com coletor rotativo e o PVA/NW_{2,5} obtido por *casting* (SCHOELER, 2016) apresentaram diferenças entre os dois ensaios. O PVA com reforço de 2,5% de NWM obtido por *casting* apresenta menor estabilidade térmica a degradação de 10% de massa que ocorre a 270°C nesta modalidade de processamento e 280°C na eletrofição. A degradação de 70% da amostra ocorreu à uma temperatura menor para a eletrofição (360°C) em relação ao processamento por *casting* (350°C). A partir da faixa de 370°C a amostra obtida por *casting* apresenta maior estabilidade térmica que a amostra eletrofiada para a faixa ensaiada.

A última amostra comparativa entre os dois tipos de processamento, PVA 11% com reforço de 5% de NWM apresentou menores taxas de degradação térmica no processo de eletrofição com coletor rotativo a partir da faixa de 10% de degradação. A degradação de 10% da amostra ocorreu a 290°C para o processamento por *casting* e a 280°C para o processo de eletrofição. A degradação de 70% da amostra ocorreu a 360°C para a amostra obtida por *casting* enquanto na eletrofição ocorreu a 405°C, diferença esta significativa em termos comparativos. Avaliando-se ainda o resultado da amostra com reforço de NWM de 10% obtida por *casting* que apresentou a menor taxa de degradação térmica a 70% do trabalho de Schoeler (2016), a mesma ocorreu

a uma temperatura de 375°C, valor este abaixo do resultado do processamento de PVA11#5 obtido por eletrofição.

Para a derivada da curva de termogravimetria é possível comparar a temperatura máxima (T_{max}) da degradação da perda de massa entre os dois processamentos por eletrofição com coletor rotativo e *casting* observando que ocorreu um aumento da temperatura máxima de degradação das amostras eletrofiadas em relação ao processamento por *casting* para as concentrações de PVA com 0, 2,5 e 5% de NWM.

A tabela 3 a seguir apresenta uma compilação dos resultados do ensaio de termogravimetria (TG) para o processamento por eletrofição com coletor rotativo, eletrofição com coletor fixo e *casting* (SCHOELER, 2016) para taxas de degradação térmica de 10%, 80% e para a temperatura máxima de degradação térmica (T_{max}).

Tabela 3 – Resultados de TG para eletrofição e *casting*.

Amostra	Degradação térmica de 10%	Temperatura Máxima (T_{max})	Degradação térmica de 80%
PVA11 eletrofiado coletor rotativo	290°C	327°C	420°C
PVA11 eletrofiado coletor fixo	290°C	N/D	380°C
PVA 10 g*L ⁻¹ <i>casting</i> (Schoeler, 2016)	280°C	315°C	380°C
PVA1125 eletrofiado coletor fixo	240°C	N/D°C	460°C
PVA/NW _{2,5} <i>casting</i> (Schoeler, 2016)	260°C	310°C	390°C
PVA/NW ₅ <i>casting</i> (Schoeler, 2016)	280°C	323°C	420°C
PVA/NW ₁₀ <i>casting</i> (Schoeler, 2016)	260°C	316°C	420°C
PVA11#1 eletrofiado coletor rotativo	290°C	330°C	420°C
PVA11#2.5 eletrofiado coletor rotativo	280°C	328°C	420°C
PVA11#5 eletrofiado coletor rotativo	260°C	332°C	440°C

Fonte: Autoria própria (2021).

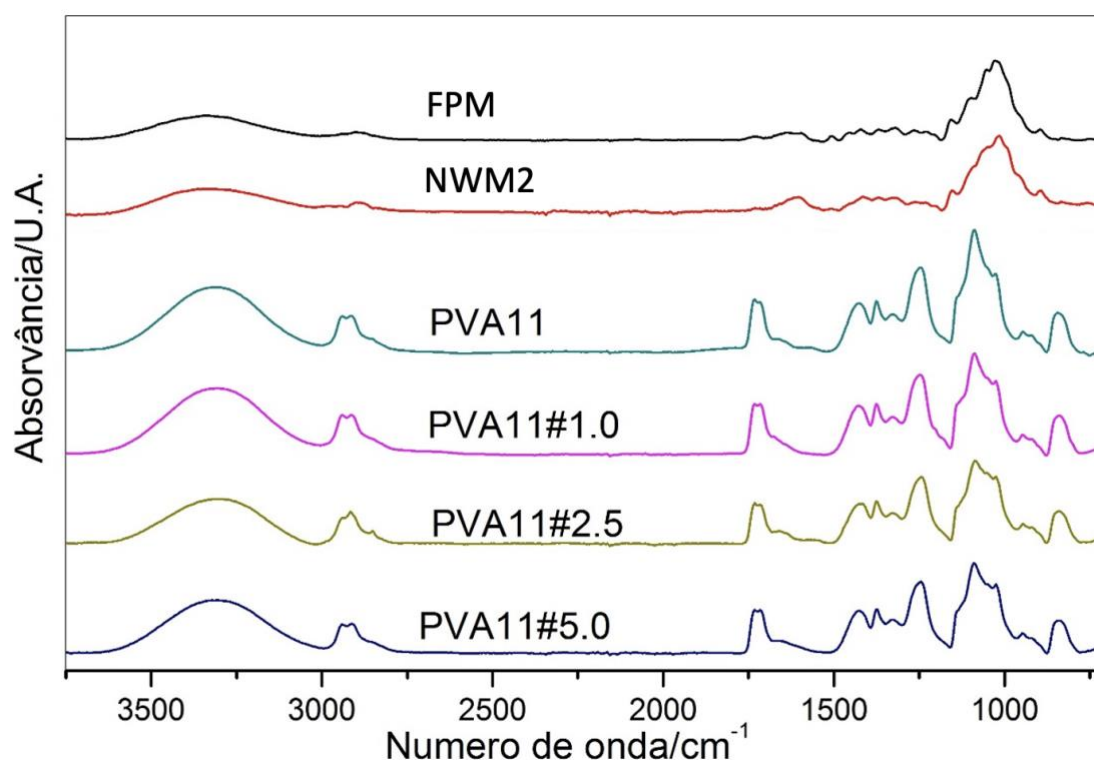
Entre todas as amostras, nota-se o melhor desempenho de estabilidade térmica a temperaturas mais elevadas para o PVA 11% eletrofiado com coletor rotativo em relação as amostras processadas por eletrofição em coletor fixo e por *casting*, inclusive quanto a temperatura máxima de perda de massa (T_{max}). Em relação as demais amostras, destacam-se as amostras de PVA11#5 com maior estabilidade térmica entre todas as amostras ensaiadas para a temperatura máxima de perda de massa (T_{max}) e a amostra de PVA11#1 que apresentou comportamento de estabilidade térmica superior a amostra de PVA11#2.5.

5.5 Espectroscopia no infravermelho da FPM e NWM

O ensaio de espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) permite identificar os componentes da cadeia polimérica assim como quanto as análises do grau de cristalinidade do material. Na figura 16 estão apresentados os resultados do ensaio de FTIR para a Fibra da Mandioca mercerizada e branqueada (FPM) e *Nanowhiskers* de Mandioca após a diálise (NWM2).

A partir da figura 16 é possível avaliar os principais grupos funcionais presentes no espectro. Conforme Mariano (2013) e Teodoro et al. (2012), a banda 1730 cm^{-1} está associada a presença de hemicelulose e lignina, devido a ligações éster dos grupos carboxilas presentes em ambas. Pode-se observar a suavização da curva na FPM e NWM2 permitindo avaliar a redução desses dois componentes após cada etapa do tratamento químico.

Figura 16 – Número de onda da absorvância das amostras de FPM, NWM2, PVA11, PVA11#1, PVA11#2.5 e PVA11#5.



Fonte: Autoria própria (2021).

Conforme Martínez-sanz et al. (2010) os estreitamentos observados nas bandas 2900 , 1430 , 1375 e 900 cm^{-1} representam sensibilidade a celulose e quanto mais pronunciado os picos dessas bandas, maior é a fração de estruturas cristalinas

em relação a parte amorfa, demonstrando maior organização molecular do material. É possível verificar esse comportamento com os resultados de FTIR na sequência de tratamento de FPM e NWM2.

5.6 Espectroscopia no infravermelho do PVA11, PVA11#1, PVA11#2.5 e PVA11#5

Na figura 17 são demonstrados os resultados da espectroscopia no infravermelho (FTIR) das amostras de PVA11 com concentração 11% de PVA sem reforço da matriz, PVA11#1 com reforço de 1% de sua matriz com NWM, PVA11#2.5 com reforço de 2,5% de sua matriz com NWM e PVA11#5 com reforço de 5% de sua matriz com NWM, todos eletrofiados com coletor rotativo.

Conforme Mariano (2013), a banda 3300 cm^{-1} se apresenta mais pronunciada com a presença de nanocristais devido ao estiramento axial das ligações O-H, ou seja, com o aumento desses grupos na composição da amostra. Observando a figura 17 pode-se observar um pico mais acentuado da banda 3300 cm^{-1} nas amostras de PVA em relação as amostras de FPM e NWM2 demonstrando melhoria no arranjo dimensional da estrutura da amostra com o processo de eletrofiação. Ainda de acordo com Sanchez et al. (2010), a absorção dessa banda é uma indicação da ocorrência da quebra de ligações de lignina e hemicelulose que está associada ao grupo hidroxila, indicando maior cristalinidade do material.

O trabalho de Sutka et al. (2013) estudou a influência da celulose extraída de *cannabis* eletrofiada com coletor rotativo e a partir de seus resultados é possível observar um estiramento dos grupos alquila nas bandas vibracionais entre 2850 e 2940 cm^{-1} das ligações CH assim como ocorreu neste trabalho. O trabalho de Martínez-sans et al. (2011) apresenta que a sensibilidade a celulose molecular pode ser observada nas bandas 2900 , 1430 , 1375 e 900 cm^{-1} e a suavização das curvas nessas bandas representa maior presença de celulose cristalina. Entre as bandas citadas, é possível observar uma sutil suavização de algumas das bandas na amostra de PVA11#5 sendo que a baixa concentração de celulose nas amostras da matriz de PVA demonstram a baixa sensibilidade dessas cadeias de forma que as curvas das amostras de PVA apresentam resultados similares entre si.

Já o trabalho de Huan et al. (2016) que fez o processamento de PVA com celulose cristalina por eletrofiação observou picos nas bandas 1060 e 1030 cm^{-1} associados ao estiramento da ligação C-OH secundária e primária da celulose. A redução do estreitamento da curva com o aumento da adição de celulose cristalina foi observado neste trabalho assim como no trabalho dos autores indicando que a força das ligações de hidrogênio estavam associadas as interações entre o primeiro grupo hidroxila da posição C₆. De forma geral, assim como no trabalho de Schoeler (2016) observa-se que as curvas de espectroscopia no infravermelho apresentam similaridades entre as amostras devido a baixa concentração de *nanowhiskers* de mandioca nas soluções com PVA. Os picos observados e as suavizações nas curvas ocorrem de forma muito sensível nas amostras de 2,5 e 5% de reforço de NWM.

5.7 Difração de raios x da FBM, FPM, NWM1 e NWM2

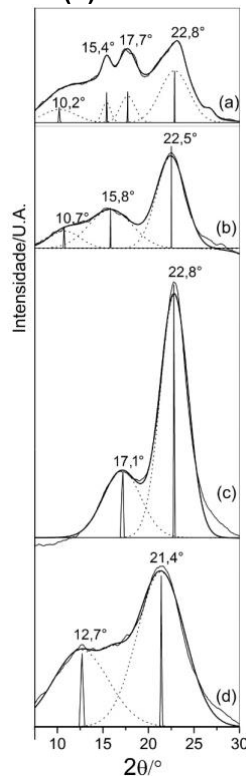
O ensaio de Difração de Raios X (DRX) é utilizado para medir o grau de cristalinidade e identificação dos componentes da cadeia polimérica a partir da emissão de um feixe de ondas de raios x sobre uma amostra com a difração do comprimento de onda em sua passagem. Foram submetidos ao ensaio de DRX as amostras de Fibra Bruta de Mandioca (FBM), Fibra Purificada de Mandioca (FPM), *Nanowhiskers* de mandioca antes da diálise (NWM1) e *Nanowhiskers* de mandioca depois da diálise (NWM2) com os resultados dos ensaios demonstrados na figura 17.

A partir dos resultados da figura 18 é possível observar um pico principal 2 θ próximo de 22,5° e 22,8° nas amostras de FBM, FPM e NWM1. Nos trabalhos de Schoeler (2016), Teodoro et al. (2012), Martínez-sans et al. (2010) e Guerrini et al. (2006) foram observados picos similares a partir de tratamentos de fibras vegetais para obtenção de maior cristalinidade com tratamentos químicos similares a deste trabalho. Este pico está relacionado a celulose do tipo I notando um estreitamento da curva com a remoção da parte amorfa, o que corresponde ao aumento da cristalinidade da amostra.

Assim como no trabalho de Schoeler (2016) é possível observar picos 2 θ próximos de 15° e 17° nas amostras de FBM e FPM, evidenciando a presença de

polimorfos de celulose do tipo CI e CII nas duas amostras e uma suavização da curva nessas bandas nas amostras de NWM1 e NWM2 com menor predominância dos polimorfos de celulose após a hidrólise ácida.

Figura 17 – Resultados do ensaio de Difração de Raios X para a (a) FBM, (b) FPM, (c) NWM1 e (d) NWM2.



Fonte: Autoria própria (2021).

O comportamento da curva da amostra NWM2 apresentou uma redução do pico da celulose cristalina do tipo I, o que não está em concordância com os resultados esperados após a diálise, ou seja, de aumentar a cristalinidade do material com a remoção de parcelas amorfas da celulose após a hidrólise. Essa ocorrência pode estar relacionada a erros na execução do ensaio de difração de Raios X ou de contaminação da amostra, tendo em vista que a amostra de NWM1 apresentou picos mais acentuados 2θ próximo de $22,8^\circ$. É importante destacar também que o pico foi levemente deslocado a um valor de $21,4^\circ$ na amostra de NWM2.

5.8 Difração de raios x do PVA11, PV11#1, PVA11#2.5 e PVA11#5

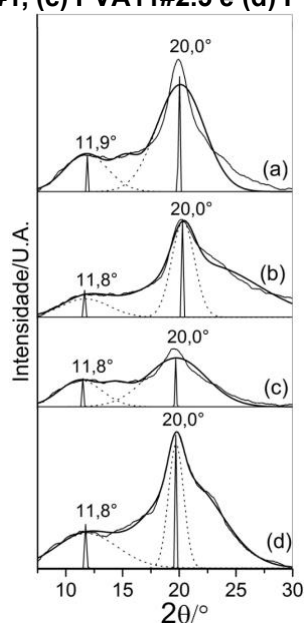
Os resultados do ensaio de difração de raios X para as amostras eletrofiadas com coletor rotativo de PVA com concentração 11%, PVA 11#1, PVA11#2.5 e

PVA11#5 estão representados na figura 18. A partir dele é possível avaliar a influência dos *nanowhiskers* na cristalinidade das amostras eletrofiadas.

Observando os resultados da figura 18 é possível avaliar um pico característico na banda 2θ próximo de 20° para todas as amostras. Os picos observados nas amostras de PVA eletrofiado com coletor rotativo também foram detectados no trabalho de Spagnol et al. (2018) a partir de 2θ próximo de 20° . Conforme os autores este pico está relacionado a região cristalina proveniente das ligações entre os grupos hidroxilas do PVA. Nota-se maior estreitamento da banda próximo de 20° na amostra de PVA11#5 em relação as amostras de PVA11#1 e PVA11#2.5 sugerindo um aumento da cristalinidade da amostra com a adição de proporções maiores de *nanowhiskers* de mandioca.

Na amostra de PVA sem incorporação de *nanowhiskers* também é possível observar um segundo pico 2θ próximo de $11,9^\circ$ sendo que nas demais amostras pode-se observar uma suavização desse pico. O trabalho de Schoeler (2016) possui picos mais pronunciados próximo de $11,9^\circ$ que é explicado pela autora devido ao anelamento ocorrida no processo de *casting*. Como neste trabalho o processamento do polímero foi realizado por eletrofiação, nota-se que nas 4 amostras os picos dessa banda são mais suaves, conforme pode ser notado na figura 19 que compara os resultados dos dois trabalhos.

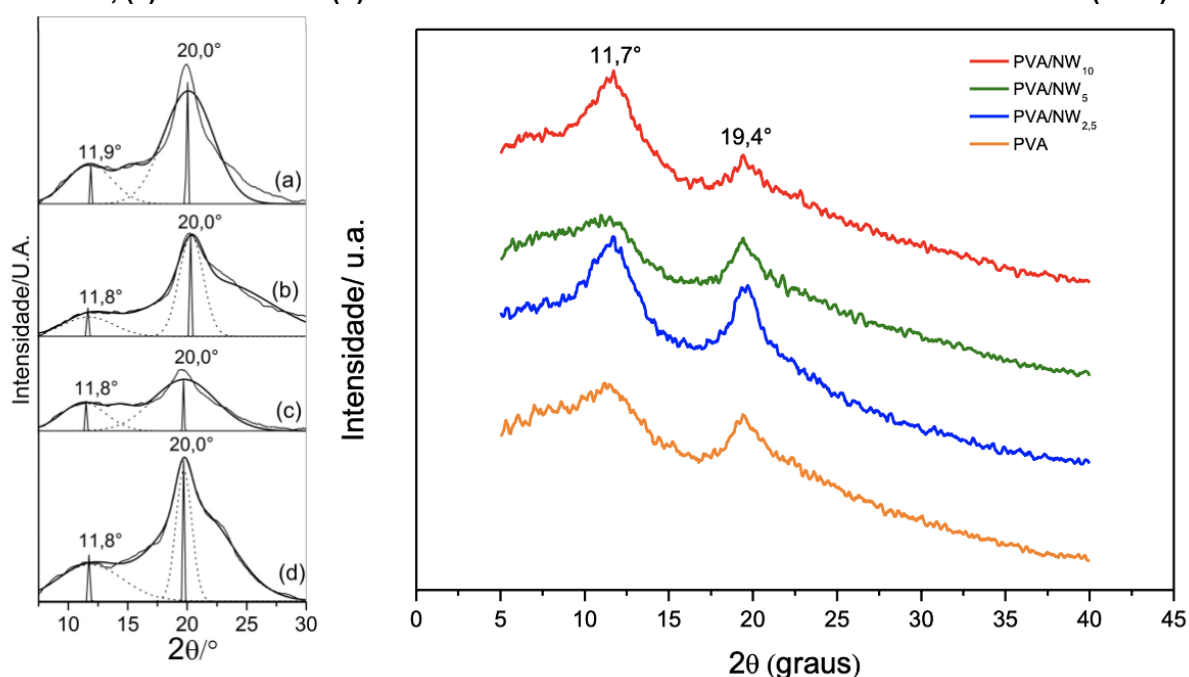
Figura 18 – Resultados do ensaio de Difração de Raios X para as amostras de (a) PVA11, (b) PVA11#1, (c) PVA11#2.5 e (d) PVA11#5.



Fonte: Autoria própria (2021).

O trabalho de Sun et al. (2013) que embora não tenha realizado o processamento de PVA por eletrofiação, mas por processo de fundição a partir do tratamento químico de resíduos de algodão para extração da parte cristalina, também apresentou resultados similares na difração de raios X para o PVA no pico próximo de 20° quanto a difração cristalina do plano 200, devido as fortes inter e intramoleculares ligações de hidrogênio. O trabalho de Estevez-Areco et al. (2020) também observou picos próximo de 20° relacionado a cristalinidade do PVA em eletrofiação de PVA com reforço lignocelulósico.

Figura 19 – Comparação do ensaio de Difração de Raios X para as amostras de (a) PVA11, (b) PVA11#1, (c) PVA11#2.5 e (d) PVA11#5 e as amostras de PVA do trabalho de Schoeler (2016).



Fonte: Autoria própria (2021).

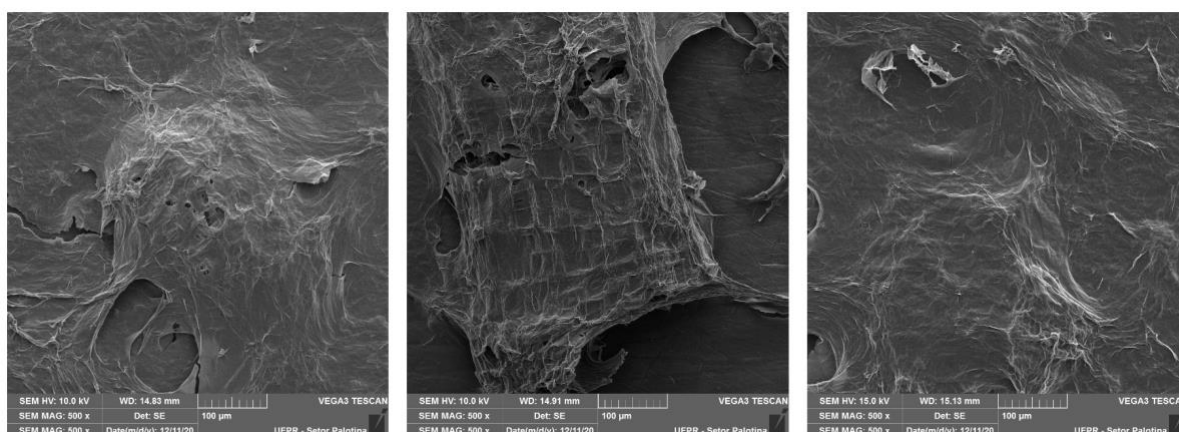
Outros trabalhos que desenvolverem o processamento de eletrofiação de PVA também encontraram picos de difração próximos de 20° e 12° como os trabalhos de Guerrini et al. (2006) e Huan et al. (2016). Estes autores observaram picos na banda 22,5° correspondente ao plano cristalino 112 e que pode ser visualizado de forma sutil na amostra de PVA com reforço de 5% de NWM neste trabalho.

O trabalho de Herrera et al. (2010) que eletrofiou acetato de celulose com incorporação de *nanowhiskers* de celulose apresentou picos 2θ próximos de 15,5, 16,4 e 22,6° para celulose cristalina observando a não ocorrência da alteração da posição dos picos com adições diferentes de *nanowhiskers* assim como observado neste trabalho.

5.9 Microscopia eletrônica de varredura do NWM2

Uma parte da amostra de *nanowhiskers* de mandioca após a diálise (NWM2) foi submetida ao ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MeV). As figuras 20, 21 e 22 apresentam as ampliações de 100, 50, 20 e 10 μm da amostra em solução úmida de NWM armazenada sob refrigeração.

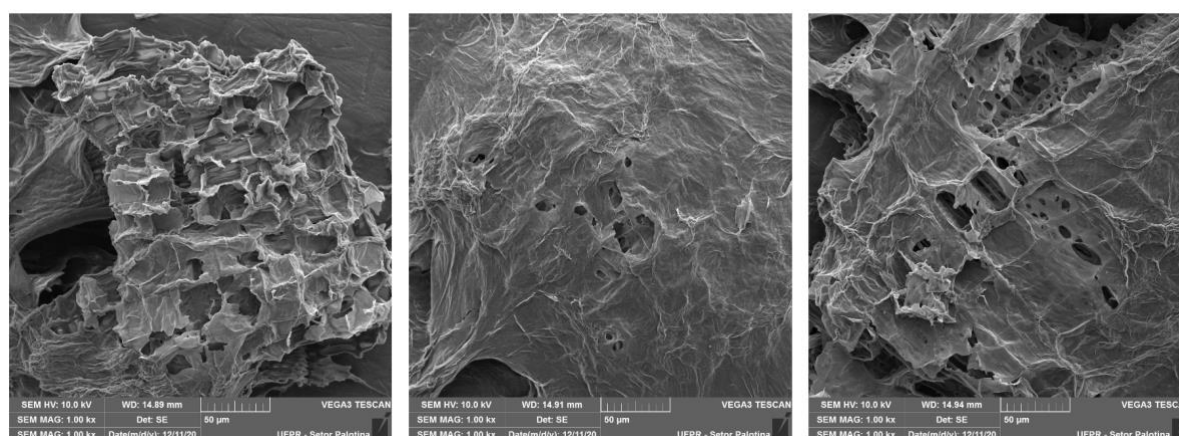
Figura 20 – Imagens da microscopia eletrônica de varredura de NWM2 com ampliação 100 μm .



Fonte: Autoria própria (2021).

O trabalho de Teodoro et al. (2012) que obteve *whiskers* de fibra de sisal após o tratamento químico por branqueamento afirma que antes do tratamento, as fibras apresentavam consistência mais compacta e após o branqueamento apresentavam sinais de ruptura como pode ser visto nas figuras 20 e 21 com ampliação de 100 e 50 μm , indicativo da remoção da hemicelulose e lignina.

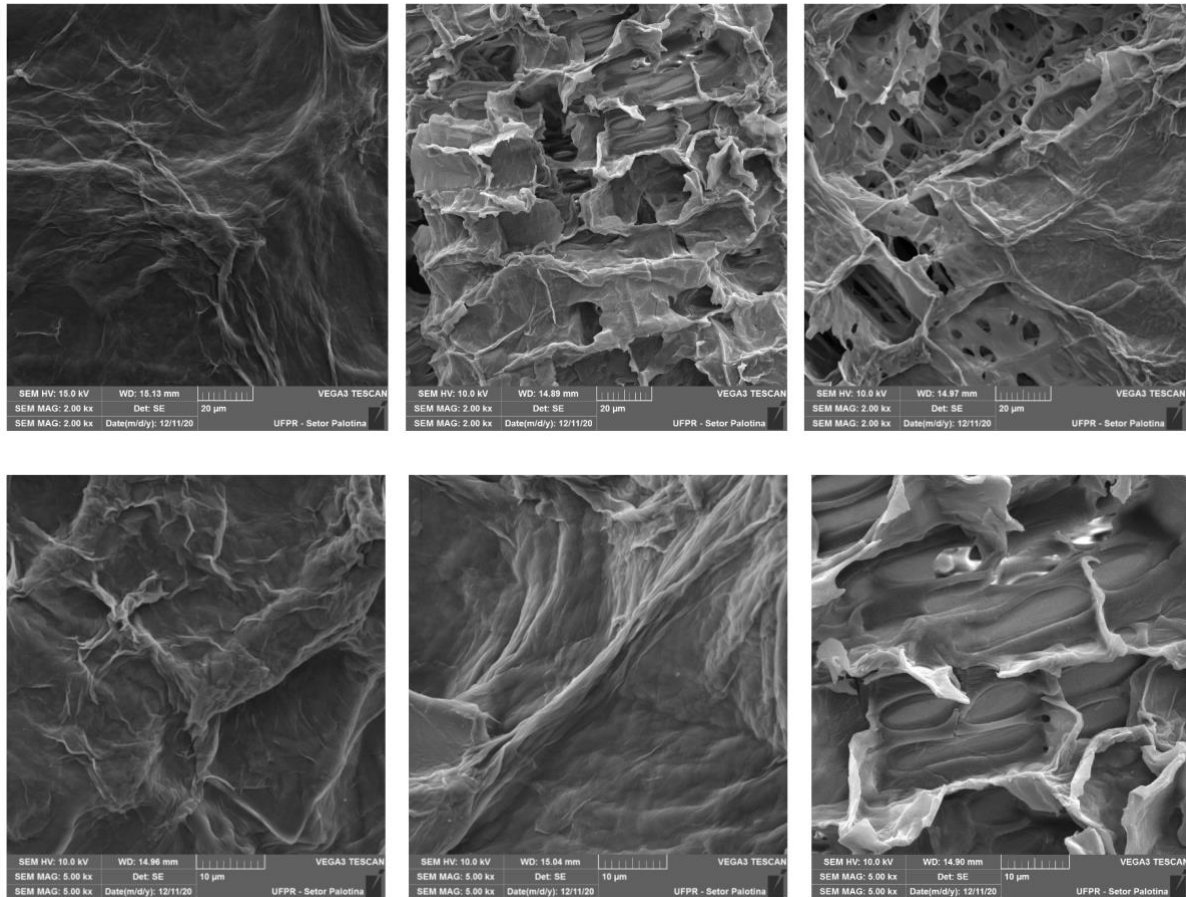
Figura 21 – Imagens da microscopia eletrônica de varredura de NWM2 com ampliação 50 μm .



Fonte: Autoria própria (2021).

As imagens de 20 e 10 μm revelam ampliações maiores dessas fraturas como pode ser observado na figura 22 demonstrando a exposição direta das fibras como também foi observado em outros trabalhos como de Teodoro et al. (2012), Moreira e Seo (2016), Sanchez et al. (2010), autores estes que fizeram tratamentos de mercerização, branqueamento e hidrólise ácida de fibras vegetais.

Figura 22 – Imagens de MeV de NWM2 com ampliação 20 μm (superior) e 10 μm (inferior).



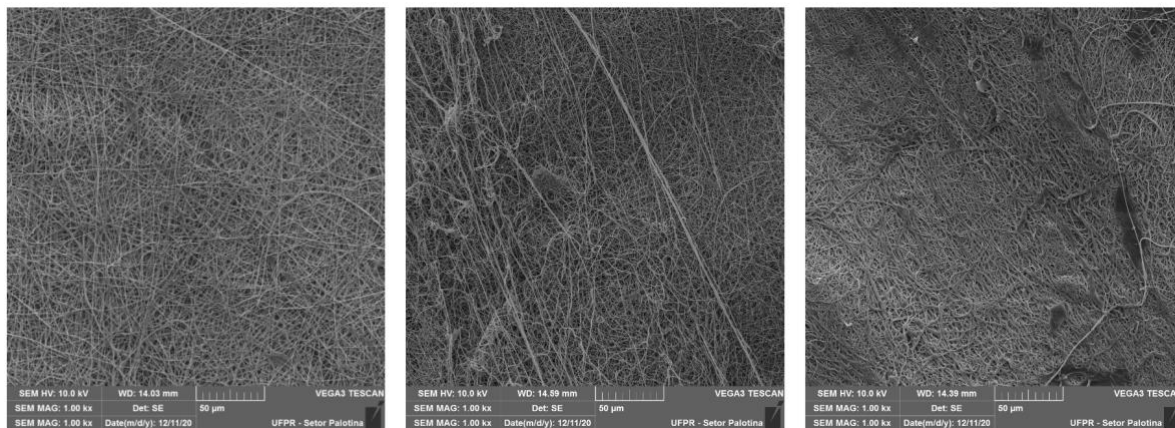
Fonte: Autoria própria (2021).

5.10 Microscopia eletrônica de varredura do PVA11, PVA11#1 e PVA11#2.5

Uma parte das amostras eletrofiadas em coletor rotativo de PVA com concentração 11%, PVA11#1 e PVA11#2.5 foi submetida a análise morfológica a partir da microscopia eletrônica de varredura (MeV). A amostra de PVA com concentração de 11% e reforço de 5% não foi submetida a análise devido a morfologia removida do coletor em grânulos diferente das demais e devido a baixa produtividade no processo de eletrofiação. As figuras 23, 24 e 25 apresentam as imagens da micrografia das amostras ensaiadas podendo a partir delas caracterizar de forma

aproximada o diâmetro das fibras eletrofiadas em ampliações de 50, 10 e 2 μm . Na figura 23 com ampliação de 50 μm é possível avaliar maior organização das fibras eletrofiadas na amostra de PVA11 em relação as amostras PVA11#1 e PVA11#2.5.

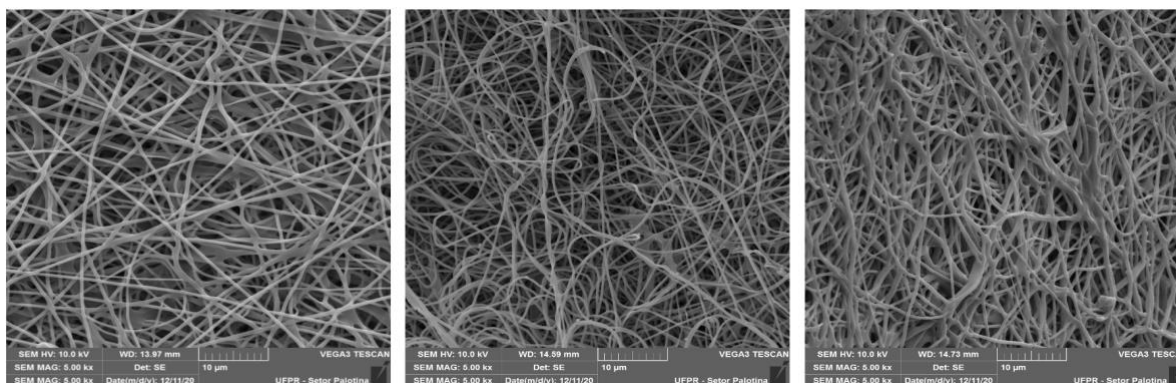
Figura 23 – Imagens da microscopia eletrônica de varredura da esquerda para direita do PVA11, PVA11#1 e PVA11#2.5 com ampliação 50 μm .



Fonte: Autoria própria (2021).

A figura 24 apresenta a ampliação de 10 μm para as três amostras e a partir delas já é possível observar as fibras eletrofiadas com mais detalhes de suas morfologias. Os resultados da análise morfológica das amostras eletrofiadas são muito similares aos resultados de trabalhos como de Guerrini et al. (2016), Peresin et al. (2010) e Costa et al. (2012). Os últimos autores discutem a morfologia ramificada de nanofibras eletrofiadas devido as condições ambientais de eletrofiação, entre elas, devido ao processo de evaporação do solvente influenciado pelas distribuições das forças elétricas e tensão superficial do jato o quê pode explicar a variação dos diâmetros das fibras eletrofiadas das figuras 24 e 25.

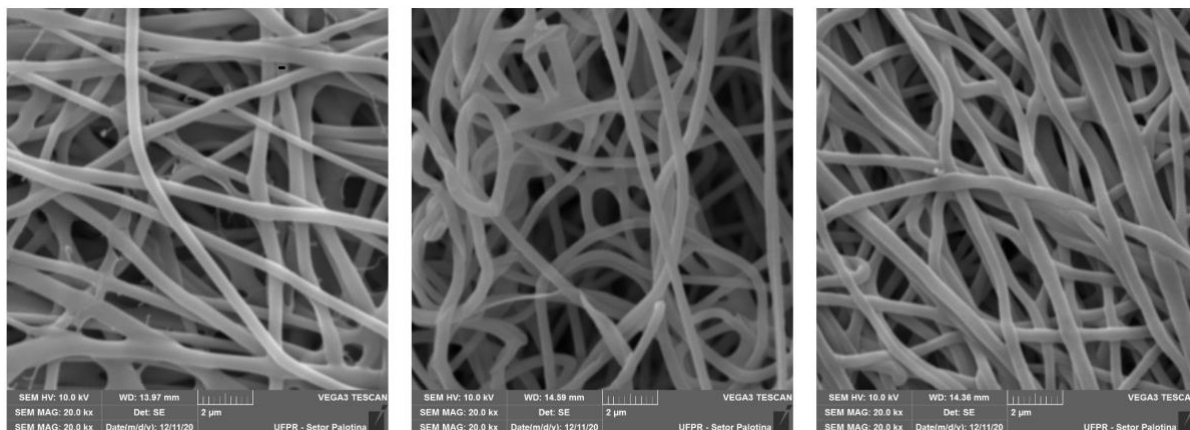
Figura 24 – Imagens da microscopia eletrônica de varredura da esquerda para direita do PVA11, PVA11#1 e PVA11#2.5 com ampliação 10 μm .



Fonte: Autoria própria (2021).

A partir da figura 25 é possível estimar o diâmetro das fibras eletrofiadas com variações entre 150 nm até 600 nm sendo possível observar pequenas estruturas entre 100 e 200 nm projetadas sobre as fibras. Não é possível notar diferenças no diâmetro entre as fibras eletrofiadas nas três amostras sendo que em todos os casos foram constatadas estas estruturas projetadas.

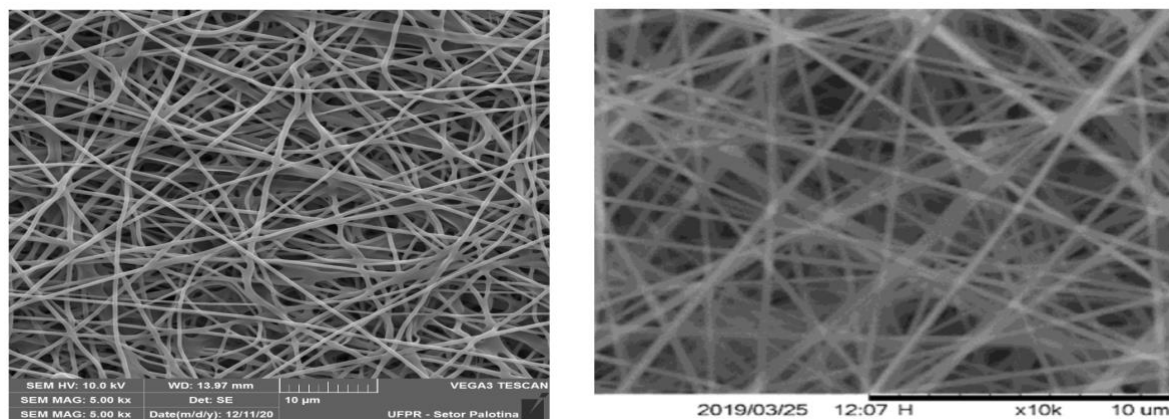
Figura 25 – Imagens da microscopia eletrônica de varredura da esquerda para direita do PVA11, PVA11#1 e PVA11#2.5 com ampliação 2 μ m.



Fonte: Autoria própria (2021).

Os resultados obtidos neste trabalho podem ser comparados com os resultados dos trabalhos de Sutka et al. (2013) que eletrofiou PVA com celulose de *cannabis* e obteve resultados entre 100 e 200 nm, Sanders et al. (2019) que eletrofiou celulose nanocristalina com PVA e obteve resultados entre 233 e 692 nm, Martínez-sanz et al. (2010) que eletrofiou polietileno álcool polivinílico (EVOH) com celulose bacteriana e obteve resultados entre 180 e 380 nm, demonstrando que os resultados alcançados estão similares aos de outros trabalhos com eletrofiação de materiais celulósicos.

Figura 26 – Imagens da microscopia eletrônica de varredura da esquerda para direita de PVA11 e PVA (SANDERS ET AL. 2019) com ampliação 10 μ m.



Fonte: Autoria própria (2021).

A partir da figura 26 é possível comparar a imagem de micrografia eletrônica de varredura deste trabalho com o trabalho de Sanders et al. (2019), ambos a uma ampliação de 10 μm , onde é possível observar uma morfologia similar de dois trabalhos que produziram fibras eletrofiadas a partir de PVA. A tabela 4 compila os valores do diâmetro de fibras jateadas por eletrofição com coletor rotativo com o trabalho de autores que também desenvolveram processamento de polímeros.

Tabela 4 – Comparação do diâmetro obtido neste trabalho com outros autores.

Autor	Material	Diâmetro obtido
Amostras de PVA	PVA com <i>nanowhiskers</i> de mandioca	150 a 600nm
Sutka et al. (2013)	PVA com celulose de <i>cannabis</i>	100 a 200nm
Sanders et al. (2019)	PVA com celulose cristalina	233 a 692nm
Martínez-sans et al. (2010)	EVOH com celulose bacteriana	180 a 380nm

Fonte: Autoria própria (2021).

5.11 Produtividade na obtenção de NWM, PVA11, PVA11#1, PVA11#2.5 e PVA#5

Ao longo do trabalho foram medidas em massa e volume a quantidade de material produzida nas diferentes etapas de desenvolvimento dos ensaios. Após a realização da diálise, foi controlada a concentração da solução de NWM para eletrofição das soluções de PVA e dos reforços em suas diferentes porcentagens. A partir da tabela 5 é possível avaliar que a produtividade obtida com o tratamento químico da FBM possibilitou obter 13,5% em massa de material após as etapas de mercerização, branqueamento, hidrólise ácida, centrifugação e diálise. Para 10g de fibra de mandioca previamente seca em estufa, foram obtidos 1,35g de *nanowhiskers* de mandioca.

Tabela 5 – Produtividades obtidas no desenvolvimento do trabalho.

Amostra	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Produtividade em %
<i>Nanowhiskers</i> de mandioca	10,00	1,35	13,50
PVA11 eletrofiado coletor rotativo	4,40	0,17	3,86
PVA11#1 eletrofiado coletor rotativo	4,40	0,20	4,55
PVA11#2.5 eletrofiado coletor rotativo	4,40	0,11	2,50
PVA11#5 eletrofiado coletor rotativo	4,40	0,04	0,91

Fonte: Autoria própria (2021).

Avaliando a produtividade do processamento por eletrofiação com coletor rotativo, verificam-se produtividades ainda menores de acordo com o aumento da porcentagem de reforço de NWM. Para a eletrofiação do PVA11 sem reforço, foi obtida uma produtividade de 3,86% em massa, para o PVA11#1 foi obtida uma produtividade de 4,55%, para o PVA11#2.5 foi obtida uma produtividade de 2,50% e para o PVA11#5 foi obtida uma produtividade de 0,91%. Não foi possível obter fibras jateadas com o processamento do PVA com concentração 11% e reforço de NWM de 10%, onde foi possível observar gotas de solução polimérica no coletor, possivelmente devido a viscosidade da solução e condições ambientais de realização dos ensaios.

Observa-se também que os filmes obtidos no processo de eletrofiação, mesmo com o coletor rotativo são muito finos, com perda na remoção de parte do material jateado no processamento do polímero com a técnica. Na figura 27 é possível observar o material jateado durante o processamento do PVA11#1 que apresentou maior produtividade em relação as demais amostras de PVA produzidas neste trabalho.

Figura 27 – Filme obtido no processamento do PVA11#1 com 4,55% de produtividade.



Fonte: Autoria própria (2021).

A baixa produtividade de fibras eletrofiadas com coletor fixo e rotativo de PVA não possibilitou a realização de ensaios mecânicos para obtenção do módulo de elasticidade e tração do material produzido devido a geometria necessária de acordo com as condições do equipamento texturômetro disponível no Laboratório de Análises de Alimentos da UTFPR *campus* Medianeira. Destaca-se também que com o aumento da porcentagem de reforço, menores porcentagens são obtidas de fibras jateadas no coletor que impossibilitou a realização de todos os ensaios de caracterização de PVA com reforço de 10% de NWM conforme proposta inicial deste trabalho.

6 CONCLUSÃO

O processamento de novos materiais tais como polímeros e compósitos que apresentam baixo peso específico mas ao mesmo tempo propriedades térmicas e mecânicas interessantes ao uso industrial, tem atraído pesquisas em universidades e da indústria no desenvolvimento tecnológico de novos materiais. Parâmetros como a eficiência ambiental com uso de materiais que utilizem uma menor quantidade de recursos não renováveis e também de recursos renováveis, demonstram que a exploração de resíduos que apresentam materiais lignocelulósicos são opções interessantes para reaproveitamento energético de materiais que previamente eram descartados ou que não eram adequadamente aproveitados de acordo com o seu potencial técnico e econômico.

Neste trabalho foi possível fazer o tratamento químico da fibra bruta de mandioca e obter materiais com estruturas mais cristalinas como pode ser observado nos resultados dos ensaios de Difração de Raios X (DRX) e maior estabilidade térmica a partir do ensaio de Termogravimetria (TG). Comparando-se os resultados da FBM com a FPM, NWM1 e NWM2 observa-se que cada fase do tratamento auxiliou na obtenção de um material mais cristalino e com menores taxas de degradação térmica ao longo das faixas ensaiadas. Estas melhorias também são corroboradas a partir do ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura (Mev) onde rupturas nas fibras evidenciam a remoção da lignina e hemicelulose.

Para emprego do processo de eletrofiação, a calibração das condições ambientais de operação do equipamento foi importante para ocorrência do jateamento de fibras no equipamento montado no Laboratório de Processamento de Polímeros da UTFPR *campus* Medianeira. No processo de eletrofiação com coletor rotativo, foi possível obter fibras mais bem definidas para as amostras com reforço de 1%, 2,5% e 5% de NWM. As amostras obtidas com reforço de 5% tiveram menor quantidade de material coletado em relação as demais amostras, e de forma geral, avalia-se que ter um ambiente mais controlado e com maior vedação pode trazer melhorias no processo de eletrofiação do laboratório de Processamento de Polímeros. A baixa produtividade de fibras jateadas também impossibilitou a realização dos ensaios mecânicos de tração e obtenção de módulo de elasticidade. Outro aspecto esperado

com o uso do coletor rotativo que ocorreu com a mudança a partir do coletor fixo foi o aumento da velocidade de eletrofiação, também descrito no trabalho de Martínez-sanz et al. (2010), tendo em vista que o aumento da velocidade de injeção da solução do polímero levou a perdas de solução na eletrofiação com o coletor fixo.

A técnica de *casting* apresentada no trabalho de Schoeler (2016) apresentou resultados interessantes quanto as propriedades térmicas e mecânicas da incorporação de *nanowhiskers* de mandioca em matriz polimérica. Com a montagem do equipamento eletrofiador no Laboratório de Processamento de Polímeros da UTFPR *campus* Medianeira, foi possível a continuidade desse trabalho com uma técnica que pode apresentar desempenho térmico e mecânico ainda melhores como já descrito por Huang et al. (2013) e Martínez-sanz et al. (2010). Alguns desses resultados podem ser avaliados no trabalho com destaque a obtenção de fibras com dimensões na escala nano e micro a partir do ensaio de MeV, variações de fibras com diâmetro entre 150 e 600 nm, o desempenho de degradação térmica, que no caso do compósito eletrofiado com reforço de 5% de NWM apresentou maior estabilidade térmica que as demais amostras ensaiadas com coletor rotativo, coletor fixo e *casting*.

Para futuros trabalhos e continuidade de pesquisas com polímeros e outros projetos pioneiros de eletrofiação, recomenda-se adotar estruturas com maior vedação evitando assim flutuações e movimentações do ar que tem impacto no processo de eletrofiação, melhores condições de aterramento dos equipamentos devido as altas tensões que reduzem ou limitam a capacidade de operação e a busca por maiores produtividades de fibras jateadas assim como a busca pela otimização de materiais necessários ao tratamento químico de fibras vegetais tais como ácidos e peróxidos.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, G. S. G. de; SOUZA, W. B. **Engenharia dos polímeros: tipos de aditivos, propriedades e aplicações**. São Paulo: Érica/saraiva, 2015. 192 p. (eixos).
- ANANDHAN, S.; BANDYOPADHYAY, S. **Polymer nanocomposites: from synthesis to applications**. Rijeka: intechopen, 2011.
- ARANHA, I. B.; LUCAS, E. F. **Poli (álcool vinílico) modificação com cadeias hidrocarbônicas: avaliação do balanço hidrófilo/lipófilo**. *Polímeros: ciência e tecnologia*, Rio de Janeiro, v. 11, n. 4, p.174-181, nov. 2001.
- BRITO et al. **Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes**. *revista eletrônica de materiais e processos*, Campina Grande, v. 6, n. 2, p.127-139, set. 2011.
- CASTRO, H. F. de. **Papel e celulose**. Lorena: Universidade de São Paulo, 2009.
- CENTER FOR SUSTAINABLE SYSTEMS (UNIVERSITY OF MICHIGAN)*. **Climate change: policy and mitigation factsheet**. Michigan: *University Of Michigan*, 2017.
- COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM (CEMPRE). **Guia da coleta seletiva de lixo**. São Paulo: cempre, 2014.
- COSTA, R. G. F. et al. Eletrofiação de polímeros em solução: parte I. **Polímeros**, [s.l.], v. 22, n. 2, p.170-177, 8 maio 2012. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282012005000026>.
- COSTA, R. G. F. et al. Eletrofiação de polímeros em solução: parte II. **Polímeros**, [s.l.], v. 22, n. 2, p.178-185, 13 mar. 2012. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282012005000018>.
- (EMBRAPA), Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias (Org.). **Processamento da mandioca: iniciando um pequeno grande negócio agroindustrial**. Brasília: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), 2003. (Agronegócio).
- (EMBRAPA) Fruticultura Mandioca e (Org.). **Produção de mandioca no Brasil: o desafio do incremento de produtividade com preservação de solos**. Cruz das Almas: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), 2018.
- EMBRAPA. **Produção de mandioca no Brasil (1990-2017)**. Brasília, 2017. Disponível em: <https://www.embrapa.br/congresso-de-mandioca-2018/mandioca-em-numeros>. Acesso em 09 setembro 2018.
- ESTEVEZ-ARECO, S. *et al.* Active bilayer films based on cassava starch incorporating ZnO nanorods and PVA electrospun mats containing rosemary extract. **Food hydrocolloids**, [s. l.], v. 108, p. 1-10, maio 2020.
- FIORDA, F. A. et al. **Farinha de bagaço de mandioca: aproveitamento de subproduto e comparação com fécula de mandioca**. *Pesquisa agropecuária tropical*, Goiânia, v. 43, n. 4, p.408-416, dez. 2013.

FONSECA FILHO, H. D. da; LOPES, G. A. C. **Avanços em caracterização de amostras sólidas cristalinas através de difratometria de Raios-X.** *Estação científica*, Macapá, v. 3, n. 1, p.31-45, jun. 2013.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). **Polyvinyl alcohol (PVA).** Roma: *Chemical and Technical Assessment (CTA)*, 2004.

GUERRINI, L. M. et al. Eletrofiação do álcool poli(álcool vinílico) via solução aquosa. **Polímeros: ciência e tecnologia**, São Carlos, v. 16, n. 4, p.286-293, jun. 2006.

LEITE, A. L. M. P. **Obtenção e caracterização de nanofibra de celulose a partir de subprodutos da mandioca (*manihot esculenta crantz*).** 2016. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016.

HAHN, S. **Os papéis da ciência dos materiais e da engenharia para uma sociedade sustentável.** *Estudos avançados*, São Paulo, v. 20, n. 8, p.36-42, abr. 1994.

HERRERA, N. V. et al. Randomly oriented and aligned cellulose fibres reinforced with cellulose nanowhiskers, prepared by electrospinning. **Plastics, Rubber And Composites**, Sweden, v. 40, n. 2, p. 57-64, set. 2010.

HTIKE, H. H.; LONG, C.; SUKIGARA, S. The Effect of relative humidity on electrospinning of poly-(vinyl alcohol) with soluble eggshell membrane. **Journal Of textile engineering**, [s.l.], v. 58, n. 1, p.9-12, 2012. The textile machinery society of Japan. <http://dx.doi.org/10.4188/jte.58.9>.

HUAN, S. et al. Manufacture of electrospun all-aqueous poly(vinyl alcohol)/cellulose nanocrystal composite nanofibrous mats with enhanced properties through controlling fibers arrangement and microstructure. **Polymer**, [S.L.], v. 92, p. 25-35, jun. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2016.03.082>.

HUANG, Z. et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. **Composites science and technology**, Shanghai, v. 63, n. 1, p.2223-2253, abr. 2003.

JABUR, A. R.; ABBAS, L. K.; ALDAIN, S. M. M. Ambient temperature affect the pore size of PVA nanofibers tissues. **Eng. & tech. journal**, Baghdad, v. 33, n. 6, p.1040-1047, nov. 2015.

JESUS, C. G. de. **Filmes automontados do cloreto de 3-n-Propilpiridínio Silsesquioxano e Ftalocianina de Cobre obtidos pela técnica LbL: preparação, caracterização e aplicações.** 2009. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2009.

MARTÍNEZ-SANZ, M. et al. Development of electrospun EVOH fibres reinforced with bacterial cellulose nanowhiskers. Part I: Characterization and method optimization. **Cellulose**, [s.l.], v. 18, n. 2, p.335-347, 25 nov. 2010. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-010-9471-1>.

MARIANO, M. **Obtenção, caracterização e aplicação de nanocristais de celulose obtidos a partir do sisal.** 2013. 116 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

- MOREIRA, T. M.; SEO, E. S. M. Obtenção e caracterização de polímero reforçado com fibras da folha de milho. **Matéria (Rio de Janeiro)**, [S.L.], v. 21, n. 4, p. 1054-1068, dez. 2016. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620160004.0097>.
- NUNES, E. C. D; LOPES, F. R. S. **Polímeros: conceitos, estrutura molecular, classificação e propriedades**. São Paulo: Érica/saraiva, 2014. 120 p. (Eixos).
- OLIVEIRA, F. et al. **Nanomateriais e nanocompósitos**. Porto: Faculdade de Engenharia Universidade do Porto, 2015.
- ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS (Brasil). **Roteiro para a localização dos objetivos de desenvolvimento sustentável**. São Paulo: Nações Unidas do Brasil, 2016.
- PEPPAS, N. A; HASSAN, C. M. **Structure and applications of poly(vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by freezing/thawing methods**. Advanced in polymer science. Vol.153. 2000.
- PERESIN, M. S. et al. Effect of moisture on electrospun nanofiber composites of poly(vinyl alcohol) and cellulose nanocrystals. **Biomacromolecules**, [s.l.], v. 11, n. 9, p.2471-2477, 13 set. 2010. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/bm1006689>.
- RWEI, S.; HUANG, C. Electrospinning PVA solution-rheology and morphology analyses. **Fibers and polymers**, [s.l.], v. 13, n. 1, p.44-50, jan. 2012. Springer science and business media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s12221-012-0044-9>.
- SANCHEZ, E. M. S. et al. compósito de resina de poliéster insaturado com bagaço de cana de açúcar: influência do tratamento das fibras nas propriedades. **Polímeros**, Campinas, v. 20, n. 3, p.194-200, fev. 2010.
- SANDERS, J. E.; HAN, Y.; RUSHING, Todd S.; GARDNER, Douglas J. Electrospinning of cellulose nanocrystal-filled poly (vinyl alcohol) solutions: material property assessment. **Nanomaterials**, [S.L.], v. 9, n. 5, p. 805-821, 27 maio 2019. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/nano9050805>.
- SCHOELER, M. N. **Síntese de nanowhiskers de fibra de mandioca: formação de nanocompósitos com álcool polivinílico**. 2016. 79 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologias Ambientais, Universidade Federal Tecnológica do Paraná, Medianeira, 2016.
- SHACKELFORD, J. F. **Ciências dos materiais**. 6. ed. São Paulo: Pearson, 2008. 557 p.
- SILVA, A. L. B. B; SILVA, E. O. da. **Conhecendo materiais poliméricos**. Cuiabá: Universidade Federal do Mato Grosso, 2003.
- SILVÉRIO, H. A. **Extração e caracterização de nanocristais de celulose a partir de sabugo de milho, e sua aplicação como agente de reforço em nanocompósitos poliméricos utilizando poli (álcool vinílico) como matriz**. 2013. 103 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.
- SOUZA, W. B. de; ALMEIDA, G. S. G. de. **Processamento de polímeros por extrusão e injeção: conceitos, equipamentos e aplicações**. São Paulo: Érica/saraiva, 2015. 192 p. (Eixos).

SPAGNOL, C. *et al.* Cellulose nanowhiskers decorated with silver nanoparticles as an additive to antibacterial polymers membranes fabricated by electrospinning. **Journal of colloid and interface science**, [s. l.], v. 531, n. 1, p. 705-715, dez. 2018.

SUN, X. *et al.* Melt-processed poly(vinyl alcohol) composites filled with microcrystalline cellulose from waste cotton fabrics. **Carbohydrate polymers**, Chengdu, China, v. 101, p. 642-649, set. 2013.

SUTKA, A.; KUKLE, S.; GRAVITIS, J.; MILAŁIUS, R.; MALAŁAUSKIEN, J. Nanofibre electrospinning poly(vinyl alcohol) and cellulose composite mats obtained by use of a cylindrical electrode. **Advances in materials science and engineering**, [S.L.], v. 2013, p. 1-6, 2013. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/932636>.

TEODORO, K. B. R. *et al.* Whiskers de fibra de sisal obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida: efeito do tempo e da temperatura de extração. **Polímeros**, [s.l.], v. 21, n. 4, p.280-285, 23 set. 2011. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282011005000048>.