

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
FACULDADE DO GAMA / FACULDADE DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INTEGRIDADE DE MATERIAIS DA  
ENGENHARIA**

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES CONDUTORES DE CELULOSE REGENERADA DE  
JUTA COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA**

**LAYS FURTADO DE MEDEIROS SOUZA KATAOKA**

**ORIENTADORA: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> SANDRA MARIA DA LUZ**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM INTEGRIDADE DE MATERIAIS DA ENGENHARIA**

**PUBLICAÇÃO: FGA.DM – 093A/2021**

**BRASÍLIA/DF: ABRIL/2021**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
FACULDADE DO GAMA / FACULDADE DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INTEGRIDADE DE  
MATERIAIS DA ENGENHARIA.**

**LAYS FURTADO DE MEDEIROS SOUZA KATAOKA**

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES CONDUTORES DE CELULOSE REGENERADA DE  
JUTA COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
EM INTEGRIDADE DE MATERIAIS DA ENGENHARIA DA FACULDADE DO GAMA E  
FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM  
INTEGRIDADE DE MATERIAIS DA ENGENHARIA.**

**ORIENTADORA: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> SANDRA MARIA DA LUZ**

**BRASÍLIA/DF  
ABRIL/2021**

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
FACULDADE DO GAMA / FACULDADE DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INTEGRIDADE DE MATERIAIS DA  
ENGENHARIA

DESENVOLVIMENTO DE FILMES CONDUTORES DE CELULOSE REGENERADA DE  
JUTA COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA

LAYS FURTADO DE MEDEIROS SOUZA KATAOKA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
EM INTEGRIDADE DE MATERIAIS DA ENGENHARIA DA FACULDADE DO GAMA E  
FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM  
INTEGRIDADE DE MATERIAIS DA ENGENHARIA.

APROVADA POR:



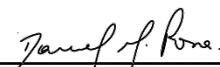
---

Profª Drª Sandra Maria da Luz (FGA/UnB)  
Orientadora



---

Prof Dr André Lourenço Nogueira (Univille)  
Examinador externo



---

Prof Dr Daniel Monteiro Rosa (FT/UnB)  
Examinador interno

BRASÍLIA, 12 DE ABRIL DE 2021

## FICHA CATALOGRÁFICA

LAYS FURTADO DE MEDEIROS SOUZA KATAOKA  
DESENVOLVIMENTO DE FILMES CONDUTORES DE CELULOSE REGENERADA DE JUTA COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA, Distrito Federal, 2021, 95 f. (FGA/FT/UnB, Mestre, Integridade de Materiais da Engenharia, 2021). Dissertação de Mestrado - Universidade de Brasília. Faculdade do Gama. Programa de Pós-Graduação em Integridade de Materiais da Engenharia.

1. FILMES CONDUTORES	2. CELULOSE
3. FIBRAS DE JUTA	4. NANOPARTÍCULAS DE PRATA
I. FGA/FT/UnB	II. Mestre (FGA.DM 093A/2021)

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

SOUZA-KATAOKA, L. F. M. (2021). DESENVOLVIMENTO DE FILMES CONDUTORES DE CELULOSE REGENERADA DE JUTA COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA. Dissertação de Mestrado em Integridade de Materiais da Integridade da Engenharia, Publicação: FGA.DM 093A/2021, Faculdade do Gama/ FT/ Universidade de Brasília, DF, 95 f.

## CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Lays Furtado de Medeiros Souza Kataoka

TÍTULO: Desenvolvimento de Filmes Condutores de Celulose Regenerada de Juta com Nanopartículas de Prata

GRAU: Mestre      ANO: 2021

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autor.

---

Lays Furtado de Medeiros Souza Kataoka  
Q 56 Lote 19 Apt 401 - Gama  
CEP: 72406-560 Brasília, Distrito Federal - Brasil  
[lays.furtado94@gmail.com](mailto:lays.furtado94@gmail.com)

Dedico este trabalho aos meus queridos pais e ao meu marido.

*“Deem graças ao Senhor porque ele é bom; o seu amor dura para sempre.”  
Salmos 107:1*

## AGRADECIMENTOS

Ao meu fiel Deus, comandante da minha vida, por tudo, por me conceder saúde e capacidade para alcançar voos mais altos.

Aos meus queridos pais, Raimundo e Eleninha, por todo amor, carinho, confiança, dedicação e orações.

Ao meu esposo Yoshio, por todo apoio, incentivo, amor, amizade, paciência e cumplicidade.

À minha querida filha Clarice, que ainda em meu ventre me dá forças para querer ainda crescer mais e contribuir para um futuro melhor.

Aos meus verdadeiros amigos e familiares, que sempre estiveram na torcida para meu sucesso.

À minha orientadora, professora Sandra Luz, por acreditar no meu trabalho, pela oportunidade, apoio, incentivo e por estar presente em todas as etapas desse trabalho.

À professora Maria del Pilar, por todo apoio, incentivo, motivação e disponibilização do Laboratório de Nanotecnologia e equipamentos para realização de análises.

Aos meus colegas de laboratório, pela amizade e suporte, em especial à Ívia, Layse, Linconl e Diego C.

A todos os professores da Universidade de Brasília, por todo conhecimento transmitido.

Ao Departamento de Biologia: Laboratório de Microscopia de Varredura Eletrônica e ao Departamento Geologia da Universidade de Brasília, pelo apoio, disponibilizando equipamentos para análises desse trabalho.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), pela bolsa de estudo e todo apoio financeiro durante a realização deste projeto.

À FAPDF (Fundação de Apoio à Pesquisa do Distrito Federal), DPG (Decanato de Pós-Graduação/ UnB) e CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), pelo apoio financeiro para este projeto.

Por fim, agradeço a todos aqueles que de alguma forma auxiliaram e incentivaram a elaboração deste trabalho.

## RESUMO

A celulose é um dos polímeros de origem natural mais abundante na terra, além de possuir vantagens como biocompatibilidade, biodegradabilidade e custo-benefício. Materiais derivados da celulose com condutividade elétrica, como filmes de celulose regenerada, podem ser aplicados como elementos em dispositivos eletrônicos. Portanto, o presente estudo tem como objetivo obter e avaliar a condutividade de filmes de celulose regenerada com adição de nanopartículas de prata, a partir da celulose obtida da fibra de juta *in natura*. A polpa celulósica da fibra de juta foi obtida por uma sucessão de tratamentos químicos que possibilitaram a dissolução e regeneração de filmes de celulose. A combinação química para obtenção da polpa celulósica envolveu tratamentos alcalinos com hidróxido de potássio (KOH) e hidróxido de sódio (NaOH), de acetilação e branqueamento da fibra. Dentre essas etapas de tratamento, foi realizado um planejamento fatorial  $2^2$  para avaliar os efeitos no rendimento da polpa celulósica, variando a concentração de hidróxido de potássio (KOH) e o tempo de reação. As fibras tratadas foram caracterizadas quimicamente quanto ao teor de holocelulose, alfacelulose e hemicelulose. O efeito dos tratamentos químicos na cristalinidade das fibras foi observado usando a Difração de Raios X. A polpa celulósica branqueada obtida foi utilizada no procedimento de fabricação de filme regenerado. O procedimento de dissolução da celulose branqueada em meio aquoso de NaOH e coagulação em água possibilitou a produção do filme regenerado. As fibras de juta *in natura*, tratadas de acordo com os parâmetros do planejamento fatorial, as fibras ao longo dos sucessivos tratamentos químicos para obtenção da celulose e o filme de celulose regenerada foram caracterizados por Análise Térmica (TG/DTG) e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Foi realizada a síntese das nanopartículas de prata (AgNP) por meio da reação de nitrato de prata e borohidreto de sódio. Foram incorporadas as nanopartículas de prata durante o procedimento de fabricação dos filmes de celulose regenerada e os mesmos foram caracterizados por FTIR, UV-Vis, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e resistência de folha pelo método de Van der Pauw. O procedimento de extração alcalina adotado permitiu a extração parcial de componentes lignocelulósicos presente na fibra, conforme comprovado pela análise química. A concentração de KOH e o tempo de reação afetaram significativamente o rendimento de alfacelulose. Das condições estudadas no planejamento fatorial, a melhor foi com tratamento de KOH a 10% (m/v) por 3 h. As fibras tratadas com KOH tiveram temperaturas iniciais de degradação mais altas do que a juta *in natura*. Os tratamentos químicos adotados para obtenção da polpa celulósica permitiram a remoção de lignina e hemicelulose presentes na fibra, comprovado por análise química. As fibras com os sucessivos tiveram início de degradação em temperaturas mais altas do que a juta *in natura*. Houve aumento da cristalinidade pelo aumento do conteúdo de celulose e consequente diminuição de umidade. A estabilidade térmica do filme de celulose regenerada foi deslocada para temperaturas mais baixas em relação às fibras tratadas. A solução de nanopartículas de prata revelou a presença de banda plasmônica característica desse tipo de nanopartícula. O aumento da concentração de AgNP foi favorável para aumento da condutividade dos filmes, porém houve diminuição da transmitância. A condutividade dos filmes caracterizados ocorreu na faixa de de  $10^{-2}$  S/cm.

Palavras-chave: filmes condutores, celulose, fibras de juta, nanopartículas de prata.

## ABSTRACT

Cellulose is one of the most abundant naturally occurring polymers on earth, in addition to having advantages such as biocompatibility, biodegradability and cost-benefit. Cellulose-derived materials with electrical conductivity, such as regenerated cellulose films, can be applied as elements in electronic devices. Therefore, the present study aims to obtain and evaluate the conductivity of regenerated cellulose films with the addition of silver nanoparticles, from the cellulose obtained from the *in natura* jute fiber. The cellulosic pulp of the jute fiber was obtained by a succession of chemical treatments that allowed the dissolution and regeneration of cellulose films. The chemical combination for obtaining the cellulose pulp involved alkaline treatments with potassium hydroxide (KOH) and sodium hydroxide (NaOH), of acetylation and fiber bleaching. Among these treatment steps, a factorial design  $2^2$  was carried out to evaluate the effects on cellulose pulp yield, varying the concentration of potassium hydroxide (KOH) and the reaction time. The treated fibers were chemically characterized in terms of holocellulose, alpha cellulose and hemicellulose content. The effect of chemical treatments on the crystallinity of the fibers was observed using X-Ray Diffraction. The bleached cellulosic pulp obtained was used in the regenerated film manufacturing procedure. The procedure of dissolving the bleached cellulose in aqueous NaOH and coagulation in water allowed the production of the regenerated film. The *in natura* jute fiber, treated according to the factorial planning parameters, the fibers along the successive chemical treatments to obtain the cellulose and the regenerated cellulose film were characterized by Thermal Analysis (TG/DTG) and Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The synthesis of silver nanoparticles (AgNP) was carried out through the reaction of silver nitrate and sodium borohydride. Silver nanoparticles were incorporated during the manufacturing process of regenerated cellulose films and they were characterized by FTIR, UV-Vis, Scanning Electron Microscopy (SEM) and sheet resistance by the Van der Pauw method. The alkaline extraction procedure adopted allowed partial extraction of lignocellulosic components present in the fiber, as evidenced by chemical analysis. The concentration of KOH and the reaction time significantly affected the yield of alpha cellulose. Of the conditions studied in the factorial design, the best was with KOH treatment at 10% (w/v) for 3 h. The fibers treated with KOH had higher initial degradation temperatures than jute *in natura*. The chemical treatments adopted to obtain the cellulose pulp allowed the removal of lignin and hemicellulose present in the fiber, confirmed by chemical analysis. The successively treated fibers had a higher initial degradation temperature than *in natura* jute fiber. There was an increase in crystallinity due to the increase in cellulose content and consequent decrease in humidity. The thermal stability of the regenerated cellulose film has been shifted to lower temperatures compared to the treated fibers. Films regenerated with silver nanoparticles revealed the presence of a plasmonic band characteristic of this type of nanoparticle. The increase in the concentration of AgNP was favorable to increase the conductivity of the films, but there was a decrease in transmittance. The conductivity of the characterized films occurred in the range of  $10^{-2}$  S/cm.

Keywords: conductive films, cellulose, jute fibers, silver nanoparticles.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 - Interpretação geométrica dos efeitos no planejamento $2^2$ . Os principais efeitos são contrastes entre arestas opostas. O efeito de interação é o contraste entre as duas diagonais.....	24
Figura 2.2 - Esquema da metodologia realizada no Capítulo 2.....	25
Figura 2.3 - Fibra de juta usada nesse trabalho. ....	26
Figura 2.4 – Gráficos: (a) Efeitos principais para as respostas de rendimento de alfacelulose e (b) Efeito de interação para as respostas de rendimento de alfacelulose.....	34
Figura 2.5 - Gráficos de diagnóstico do modelo previsto para o rendimento de alfacelulose; (a) Gráfico normal do rendimento de alfacelulose, (b) Gráfico normal de resíduos, (c) Resíduos estudados versus valores previstos, (d) Residuais versus valores previstos.....	35
Figura 2.6 - Espectros de FTIR da fibra in natura e tratadas com KOH. ....	37
Figura 2.7 - Curvas de (a) TG e (b) DTG da fibra de juta in natura e tratadas com KOH. ....	39
Figura 3.1 - Estrutura Molecular da Celulose. Adaptado de D’Almeida (1988) [87].....	44
Figura 3.2 - Esquema da metodologia realizada no Capítulo 3.....	49
Figura 3.3 - Procedimento para fabricação do filme de celulose regenerada: (a) moagem da celulose branqueada; (b) dissolução e agitação da celulose; (c) aspecto da solução após dissolução da celulose; (d) aspecto da solução após centrifugação; (e) solução sendo vazada na placa de petri; (f) coagulação do filme; (g) aspecto do filme após a coagulação; (h) aspecto do filme seco. ....	51
Figura 3.4 - Aspectos das fibras após os sucessivos tratamentos realizados: (a) in natura, (b) KOH, (c) NaOH, (d) acetilada e (e) branqueada.....	52
Figura 3.5 - Difratogramas de raios X da fibra de juta in natura e com os sucessivos tratamentos químicos.....	53
Figura 3.6 - Espectros de FTIR da fibra in natura, tratadas e o filme de celulose regenerada. ....	55
Figura 3.7 - Curvas a) TGA e b) DTG para as fibras de juta in natura, tratadas e para o filme de celulose regenerada. ....	57
Figura 4.1 - Geometria de um condutor paralelepípedo simples. ....	61
Figura 4.2 - Geometria de um filme condutor.....	61
Figura 4.3 - Medição de resistência de folha por Van der Pauw Square.....	62
Figura 4.4 - Esquema de aplicação de filmes de celulose regenerada com incorporação de materiais condutores.....	64
Figura 4.5 - Esquema da metodologia realizada no Capítulo 4.....	68
Figura 4.6 - Procedimento de fabricação das nanopartículas de prata.....	69

Figura 4.7 - Soluções contendo NaOH e nanopartículas de prata para obtenção dos filmes: (a) CR - 0,290% AgNP; (b) CR - 0,145% AgNP; (c) CR - 0,070% AgNP. ....	70
Figura 4.8 – Obtenção dos filmes regenerados com nanopartículas de prata: (a) Processo de dissolução da celulose para amostra CR - 0,290% AgNP; (b) Procedimento de coagulação do filme CR – 0,145% AgNP; (c) Filme CR – 0,145% AgNP após coagulação. ....	71
Figura 4.9 - Espectro UV-Vis dos filmes de celulose regenerada com e sem nanopartículas de prata.....	73
Figura 4.10 – Amostras dos filmes de celulose regenerada: (a) CR - Sem AgNP; (b) CR – 0,070% AgNP; (c) CR – 0,145% AgNP; (d) CR – 0,290% AgNP.....	74
Figura 4.11 - Espectros de FTIR dos filmes de celulose regenerada com nanopartículas de prata.....	75
Figura 4.12 - Micrografias dos filmes: (a) CR – Sem AgNP, (b) CR – 0,070% AgNP, (c) CR – 0,145% e (d) CR – 0,290% AgNP; com aumento de 200X para (a1), (b1), (c1) e (d1), 1000X para (a2), (b2), (c2) e (d2) e 5000X para (a3), (b3), (c3) e (d3). ....	76
Figura 4.13 - Gráficos de resistência de folha das amostras de filme de celulose regenerada: (a) CR - Sem AgNP, (b) CR - 0,070% AgNP, (c) CR - 0,145% AgNP e (d) CR – 0,290% AgNP. ....	78
Figura 4.14 - Gráfico de dispersão de condutividade das amostras e transmitância em relação a concentração de AgNP.....	80

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Produção de juta no Brasil [41]. .....	22
Tabela 2.2 - Descrição do Projeto Fatorial, Variáveis Experimentais e Níveis de Fatores. ...	26
Tabela 2.3 - Combinação dos tratamentos do planejamento fatorial, rendimentos após tratamento com KOH, rendimentos de holocelulose, teor de hemicelulose e rendimento de alfacelulose sob diferentes condições.....	31
Tabela 2.4 - Resultados dos efeitos principais e de interação e ANOVA para o modelo adquirido. ....	32
Tabela 2.5 - Dados sobre degradação térmica, temperaturas dos picos de decomposição e perda de massa das amostras. ....	39
Tabela 3.1 - Graus de Polimerização [8].....	44
Tabela 3.2 - Composição química da juta in natura e com sucessivos tratamentos químicos. ....	52
Tabela 3.3 - Cristalinidade das fibras in natura e tratadas quimicamente e cristalinidade das fibras de juta in natura encontradas na literatura.....	54
Tabela 3.4 - Dados sobre degradação térmica, temperaturas dos picos de decomposição e perda de massa da juta in natura, com sucessivos tratamentos e do filme de celulose regenerada. ....	58
Tabela 4.1 -Tipos de condutores, características e métodos de deposição em filmes de celulose regenerada [4]. ....	63
Tabela 4.2 - Descrição comparativa de trabalhos da literatura com resultados similares aos encontrados nesse trabalho.....	65
Tabela 4.3 - Relação do tamanho das nanopartículas de prata e comprimento de onda a partir da Espectroscopia UV-Vis [153], [156], [166].....	68
Tabela 4.4 - Composição dos Filmes de Celulose Regenerada. ....	70
Tabela 4.5 - Dados de absorbância, transmitância e comprimento de onda para as amostras de filme contendo ou não AgNP.....	73
Tabela 4.6 - Dados de DeltaV, I, resistência de folha, espessura média e valores dos cálculos de resistividade e condutividade das amostras. ....	79

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

- AgNP:** nanopartículas de prata
- AGU:** unidade de anidrogucose
- ANOVA:** análise de variância
- ASTM:** American Society for Testing and Materials
- CMC:** carboximetilcelulose de sódio
- CR:** celulose regenerada
- DRX:** difração de raio-x
- DTG:** análise termogravimétrica derivada
- EMBRAPA:** Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
- FGA:** Faculdade UnB Gama
- FT:** Faculdade de Tecnologia
- FTIR:** Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
- GP:** grau de polimerização
- MEV:** microscopia eletrônica de varredura
- TGA:** análise termogravimétrica
- TG:** Análise Termogravimétrica
- UnB:** Universidade de Brasília
- UV-Vis:** espectroscopia no ultravioleta visível

## LISTA DE SÍMBOLOS

**%m/m**: concentração percentual massa por massa

**%m/v**: concentração percentual massa por volume

**%v/v**: concentração percentual volume por volume

**%X<sub>c</sub>**: percentual de cristalinidade

**°C**: grau Celsius (unidade de temperatura)

**C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>**: ácido acético glacial

**cm**: centímetro

**g**: grama

**g/mol**: grama por mol (unidade de peso molecular)

**h**: hora

**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**: ácido sulfúrico

**KOH**: hidróxido de potássio

**m**: metro

**mg**: miligrama

**min**: minuto

**mL**: mililitro

**mm**: milímetro

**N**: nitrogênio

**N<sub>2</sub>**: gás nitrogênio

**NaClO<sub>2</sub>**: clorito de sódio

**NaClO<sub>2</sub>**: clorito de sódio

**NaOH**: hidróxido de sódio

**nm**: nanômetro

**O**: oxigênio

**P.A.**: reagente de grau analítico

**R<sup>2</sup>**: coeficiente de determinação

**rpm**: rotações por minuto

**R<sub>s</sub>**: resistência de folha

**β-(1-4)**: ligações glicosídicas

**μm**: micrometro

**ρ**: resistividade

**σ**: condutividade

**Ω/□**: ohms por quadrato

**S/cm**: siemens por centímetro

**u. a.**: unidade adimensional

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 - DESCRIÇÃO GERAL DO TRABALHO.....</b>	<b>17</b>
1.1. INTRODUÇÃO.....	17
1.2. OBJETIVOS.....	18
1.2.1. OBJETIVO GERAL .....	18
1.2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	18
<b>CAPÍTULO 2 – ANÁLISE DE PARÂMETROS PARA EXTRAÇÃO DE CELULOSE DE FIBRAS DE JUTA UTILIZANDO PLANEJAMENTO FATORIAL 2<sup>2</sup> .....</b>	<b>20</b>
2.1. INTRODUÇÃO.....	20
2.2. REVISÃO DO CAPÍTULO .....	21
2.2.1. As Fibras Naturais e a Juta.....	21
2.2.2. Tratamento Alcalino em Fibras Naturais.....	23
2.2.3. Planejamento Experimental no Tratamento de Fibras Naturais .....	23
2.3. METODOLOGIA.....	25
2.3.1. Materiais .....	25
2.3.2. Planejamento Fatorial 2 <sup>2</sup> .....	26
2.3.3. Análise Estatística .....	26
2.3.4. Tratamento das Amostras Segundo Planejamento Fatorial .....	28
2.3.5. Caracterização Química das Fibras como Variável de Resposta .....	29
2.3.6. Análise das Fibras Provenientes do Planejamento Fatorial por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	30
2.3.7. Análise Térmica das Fibras Provenientes do Planejamento Fatorial (TG/DTG) .....	30
2.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	30
2.4.1. Avaliação Estatística e Avaliação dos Fatores através do Planejamento Experimental 2 <sup>2</sup> .....	30
2.4.2. Caracterização das Fibras Tratadas Conforme as Condições Operacionais do Planejamento Fatorial por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	36
2.4.3. Caracterização Térmica (TG/DTG) das Fibras Tratadas Conforme as Condições Operacionais do Planejamento Fatorial .....	38
2.5. CONCLUSÃO.....	40
<b>CAPÍTULO 3 – OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA CELULOSE DE JUTA PARA PRODUÇÃO DE FILMES DE CELULOSE REGENERADA.....</b>	<b>42</b>
3.1. INTRODUÇÃO.....	42
3.2. REVISÃO DO CAPÍTULO .....	43
3.2.1. Celulose.....	43
3.2.2. Extração da Celulose .....	45
3.2.3. Solubilidade e Regeneração da Celulose .....	46
3.3. METODOLOGIA.....	48
3.3.1. Materiais .....	49
3.3.2. Obtenção da Celulose de Juta por Sequência de Tratamentos Químicos das Fibras de Juta.....	49
3.3.3. Caracterização das Fibras <i>In Natura</i> e Tratadas Quimicamente.....	50
3.3.4. Produção e Caracterização do Filme de Celulose Regenerada de Juta .....	51
3.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	52
3.4.1. Análise Química das Fibras.....	52

3.4.2.	Análise das Fibras por Difração de Raio-X (DRX).....	53
3.4.3.	Análise das Fibras e do Filme de Celulose Regenerada por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	54
3.4.4.	Análise Térmica das Fibras e do Filme de Celulose Regenerada (TG/DTG).....	56
3.5.	CONCLUSÃO.....	59
<b>CAPÍTULO 4 - OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE CELULOSE REGENERADA COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA.....</b>		<b>60</b>
4.1.	INTRODUÇÃO.....	60
4.2.	REVISÃO DO CAPÍTULO .....	61
4.2.1.	Resistência de Folha de Filmes Finos e o Método de Van der Pauw .....	61
4.2.2.	Polímeros Condutivos Derivados da Celulose Regenerada .....	63
4.2.3.	Nanopartículas de Prata (AgNP).....	66
4.3.	METODOLOGIA.....	68
4.3.1.	Materiais .....	68
4.3.2.	Síntese das Nanopartículas de Prata .....	69
4.3.3.	Produção dos Filmes de Celulose Regenerada contendo Nanopartículas de Prata .....	69
4.3.4.	Caracterização dos Filmes por Espectroscopia de UV-Vis .....	71
4.3.5.	Caracterização das Amostras por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	71
4.3.6.	Caracterização das Amostras por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	72
4.3.7.	Resistência de Folha das Amostras pelo Método de Vander Pauw.....	72
4.4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	72
4.4.1.	Análise dos Filmes por Espectroscopia de UV-Vis .....	72
4.4.2.	Análise dos Filmes por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	74
4.4.3.	Análise dos Filmes por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	76
4.4.4.	Análise de Resistência de Folha dos Filmes pelo Método de Van der Pauw .....	77
4.5.	CONCLUSÃO.....	81
SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS .....		81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....		82

## CAPÍTULO 1 - DESCRIÇÃO GERAL DO TRABALHO

---

### 1.1. INTRODUÇÃO

Com o aumento da consciência ambiental nos últimos anos, há um crescente interesse em relação aos materiais naturais, com foco nas matérias-primas renováveis [1]. Materiais lignocelulósicos com alto teor de celulose ganharam atenção considerável. As fibras naturais ou suas respectivas partes podem ser usadas em diversas aplicações, dependendo da sua composição e propriedades físicas. Estes componentes têm sido estudados em diversas aplicações industriais apontando como a grande aposta para diminuir a poluição ambiental, além da obtenção de novos materiais [2]–[4].

Dentre as fibras naturais mais utilizadas, estão as fibras de coco, o algodão, o kapok, o linho, o cânhamo, a juta, a rami e o sisal [5]. Dentre as mencionadas, a juta que é extraída de caules de plantas pertencentes ao gênero *Corchorus* da família *tiliaceae*, é uma das mais ricas em celulose, barata e de fácil produção. Essas fibras são compostas principalmente por celulose, hemicelulose, lignina e ceras [6].

A celulose tornou-se um material polimérico relevante por sua obtenção a partir de recursos renováveis, além de ser o biopolímero mais abundante do mundo. É uma matéria prima que pode ser utilizada tanto na sua forma nativa como derivadas nas mais variadas indústrias, sendo a indústria farmacêutica e a de materiais as mais comuns. Possui vantagens por ser um biomaterial renovável, biodegradável e de baixo impacto ambiental, além de possuir estrutura estável e baixo custo, permitindo o uso amplo em muitas aplicações [7], [8].

A celulose não ocorre na natureza na forma molecular individualizada isolada, sendo obtida a partir da combinação de tratamentos químicos específicos, onde os componentes não celulósicos podem ser removidos das fibras naturais [3], [9]. A polpação é um processo utilizado para obter celulose, que pode ser mecânico ou químico, ou uma combinação desses tratamentos. A combinação de tratamentos químicos específicos pode remover os componentes não celulósicos das fibras naturais, mantendo sua estrutura cristalina [7], [9].

Os tratamentos químicos aumentam o conteúdo de celulose e reduzem as hemiceluloses, a lignina e as ceras [10]. Processos que permitam a recuperação dos componentes lignocelulósicos presentes nas fibras naturais durante o procedimento de extração da celulose são grandes desafios, porém a recuperação pode ocorrer a partir da combinação de sucessivos tratamentos que possibilitem isolar esses componentes para posterior aplicação em materiais de maior valor agregado [11], [12].

A polpa celulósica proveniente de fibras naturais como a juta, pode ser aplicada como fibras, filmes e ser inserida em materiais compósitos para diversos usos industriais [5]. Dentre essas formas, filmes poliméricos podem ser fabricados por meio da nanocelulose ou

celulose regenerada. Os filmes de celulose regenerada, dependendo dos processos de dissolução e regeneração da celulose, têm estrutura de fibra e rugosidade controlável [13]. Materiais condutores podem ser introduzidos nos filmes de celulose regenerada possibilitando a aplicação em dispositivos eletrônicos, resultando em características interessantes como flexibilidade, baixo peso e alta transmitância[14], [15].

Diversos materiais condutores podem ser utilizados para propiciar condutividade em filmes de celulose regenerada, como metais, óxidos inorgânicos, polímeros condutores e materiais de carbono. No grupo dos metais, as nanopartículas de prata são consideradas atrativas para essa aplicação por apresentar excelente condutividade e características ópticas, eletrônicas e magnéticas [15]–[17].

Nesse contexto, o presente estudo busca obter e avaliar a condutividade de filmes de celulose regenerada com adição de nanopartículas de prata, a partir da celulose extraída da fibra de juta *in natura*. Diante disso, este trabalho foi dividido em 4 capítulos principais. O capítulo 1 aborda a descrição geral, o objetivo geral e específicos do trabalho. No capítulo 2 foi realizado um estudo através de planejamento fatorial de uma das etapas dos tratamentos químicos realizados para a obtenção da celulose de juta, avaliando a influência da concentração de KOH e do tempo no rendimento de alfacelulose. O capítulo 3 abordou a obtenção da celulose de juta após sucessivos tratamentos químicos de alcalinização, acetilação e branqueamento, e a aplicação dessa polpa celulósica na fabricação do filme de celulose regenerada. E finalmente, no capítulo 4 foram sintetizadas as nanopartículas de prata e estudado o efeito do teor de nanopartículas incorporadas aos filmes celulósicos na condutividade destes materiais.

## **1.2. OBJETIVOS**

### **1.2.1. OBJETIVO GERAL**

O objetivo geral desse trabalho foi obter filmes de celulose regenerada a partir da fibra de juta, incorporar e avaliar o efeito da adição de nanopartículas de prata na condutividade desses filmes.

### **1.2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Os objetivos específicos desse trabalho são:

- Estudo das melhores condições experimentais em uma das etapas de extração da celulose da juta, através de planejamento fatorial para avaliar a influência da concentração de hidróxido de potássio (KOH) e do tempo no rendimento de extração da celulose;

- Avaliação da sequência de tratamentos químicos específicos na obtenção de celulose regenerada a partir da fibra de juta *in natura*;
- Estudo da influência da adição de nanopartículas de prata na condutividade dos filmes de celulose regenerada.

## CAPÍTULO 2 – ANÁLISE DE PARÂMETROS PARA EXTRAÇÃO DE CELULOSE DE FIBRAS DE JUTA UTILIZANDO PLANEJAMENTO FATORIAL 2<sup>2</sup>

---

### 2.1. INTRODUÇÃO

As fibras naturais podem ser usadas *in natura* ou na forma dos seus componentes individuais, por exemplo celulose e hemicelulose, em várias aplicações, dependendo de sua composição e propriedades físicas [1], [18]. Os processos que permitem o uso de todos os componentes lignocelulósicos presentes nas fibras naturais são grandes desafios, principalmente na produção de polpas dissolvidas, onde as hemiceluloses devem ser removidas no processo de produção. Nos tratamentos usuais de polpação, a hemicelulose solubilizada é degradada sob condições alcalinas em ácidos sacarínicos do processo kraft ou em monossacarídeos e furanos do processo sulfito sob as condições ácidas. Em contraste com os processos de polpação usuais, a extração alcalina direta com hidróxido de potássio (KOH) ou hidróxido de sódio (NaOH) é favorável para obter hemiceluloses [19], [20].

A partir de tratamentos alcalinos, as substâncias lignocelulósicas se rompem, então a hemicelulose e a lignina são dissolvidas e extraídas por hidrólise de ésteres, ocorrendo inchaço da celulose [21]. Os tratamentos mais comumente usados são com NaOH e KOH. Os tratamentos com KOH são preferíveis por produzir menos resíduos na amostra extraída e atuam eficientemente na remoção hemicelulose, além de possibilitar a recuperação desse componente [22], que pode ser usado na fabricação de outros materiais de valor agregado [23]–[25]. Um dos principais métodos de recuperação da hemicelulose é a reação de fracionamento por acidificação e a adição de solventes orgânicos como etanol, metanol ou acetona [26].

Os procedimentos de isolamento empregados para a recuperação da porção hemicelulósica da biomassa e obtenção de celulose podem influenciar as propriedades desses componentes [22]. Fatores como concentração de reagentes, tempo, temperatura da reação e outros podem influenciar a separação dos componentes lignocelulósicos. Sendo assim, ferramentas de análise estatística como o planejamento fatorial, são utilizadas na avaliação desses múltiplos fatores. Através do planejamento fatorial, é possível determinar a influência de um ou mais fatores na resposta de interesse, possibilitando observar efeitos de interação que não seriam possíveis de otimizar com estudos univariados [27]–[29].

Neste capítulo, foi avaliado através de um planejamento fatorial 2<sup>2</sup>, o rendimento da alfacelulose da juta, através da combinação e variação da concentração de KOH e do tempo de reação. A alfacelulose é a porção da holocelulose que é insolúvel em NaOH 17,5% (m/v), correspondendo à celulose não degradada do material, ou seja, a celulose cristalina [30]. A holocelulose é o total de carboidratos presentes em uma célula vegetal, após a remoção da

lignina da fibra natural, sendo assim a soma de celulose e hemicelulose [31]. A fibra de juta *in natura* e tratadas de acordo com os parâmetros do planejamento fatorial foram caracterizadas por Análise química, Análise Térmica (TGA) e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

## 2.2. REVISÃO DO CAPÍTULO

### 2.2.1. As Fibras Naturais e a Juta

As fibras naturais possuem vantagens como a renovabilidade, sustentabilidade, baixo custo e biodegradabilidade [32], [33]. Entretanto, o uso de fibras naturais para bioenergia e biomateriais pode ser dificultado por sua heterogeneidade e pelo desconhecimento de suas propriedades químicas, estruturais e termo-mecânicas, portanto é importante investigar e correlacionar sua composição e estrutura complexa com suas propriedades funcionais para tais aplicações [34].

As fibras naturais são compostas principalmente por celulose, hemicelulose, lignina e em menores concentrações por pectinas e ceras. A variação dessa composição pode ocorrer devido a espécie da fibra, da sua origem (semente, fibra, folha e fruto), a localização de plantio e cultivo da planta e sua idade [35], portanto torna-se importante a investigação adequada das características físicas e químicas para desenvolvimento de novos materiais. As principais partes da composição das fibras naturais são estudadas principalmente na aplicação e produção de materiais de valor agregado. Dentre estas, a celulose é a mais utilizada e estudada na produção de papel, na indústria têxtil, na indústria farmacêutica, alimentícia, na construção civil e outros setores, principalmente por sua abundância na natureza e na composição das fibras naturais [29].

Existem centenas de tipos de plantas que produzem fibras naturais utilizáveis, além das fibras de madeira [29]. Outras fontes também podem ser utilizadas como resíduos agrícolas à base de celulose como os de palha, cascas de café, bagaço e outras [36]. Das fibras naturais, a juta está entre as mais ricas em conteúdo de celulose e sua colheita não causa desmatamento porque pode ser plantada em canais de rios [6].

A juta é extraída do caule de plantas pertencentes ao gênero *Corchorus*, família *Tilioidae*, composta por fibrilas elementares de celulose cobertas por lignina e outros tecidos em feixes. A juta produz fibras adaptadas às áreas de várzea, que chegam a alcançar de 3 a 4 metros de altura [37], [38]. As principais aplicações dessas fibras estão voltadas à produção de sacarias, fios, telas e juta cardada, além de material usado para decoração e hidro-semeaduras. O plantio dessa cultura ganhou notoriedade social pela contribuição na geração de emprego e renda para as populações rurais [39].

A juta é está entre as fibras naturais mais baratas e mais produzidas, possuindo diversas aplicações, em escala mundial, sendo superada somente pelo algodão. Seu ciclo de plantio e cultivo é de aproximadamente seis meses, coincidindo com os períodos de cheia e vazante dos rios [38], [40]. No Brasil a produção de juta está concentrada principalmente na região norte nos estados do Amazonas e do Pará. O cultivo de plantas de juta se iniciou no Estado do Amazonas durante o processo de imigração japonesa entre 1924 e 1935, com a implantação de lavouras de juta que se deu após a decadência do ciclo econômico da borracha. A cultura de plantio de juta na agricultura regional fez parte de um novo cenário social e político nos Estados do Pará e no Amazonas [39].

A Tabela 1.1 mostra informações sobre a produção de juta no Brasil entre 2017 e 2019. Nos anos de 2017 e 2018, o Amazonas foi responsável pela produtividade total do país. No ano de 2019, o estado do Pará também produziu juta, sendo que 5 toneladas foram produzidas no Amazonas e 4 toneladas no Pará [41]. Houve uma queda significativa na produção de juta no ano de 2019 devido a falta de semente no mercado. Além disso, as sementes adquiridas pelos produtores estavam fora da época do plantio, que acontece em julho [42].

Tabela 2.1 - Produção de juta no Brasil [41].

Região	Produção (t)			Área Plantada (ha)			Área Colhida (ha)		
	2017	2018	2019	2017	2018	2019	2017	2018	2019
Brasil	42	31	9	40	35	9	35	31	9

Dependendo do local de plantio e da estação, a composição química das fibras de juta pode variar. Em Pan, Day, e Mahalanabis (1999)[43] a fibra de juta avaliada no estudo era composta por 58–63% de celulose, 20–24% por hemicelulose e 12–15% por lignina. Outro trabalho realizado por Xue Wang *et al.* (2019)[45] revelou que a fibra de juta era composta por 53,7% de celulose, 25,6% por hemicelulose e 11% por lignina. Outros estudos disponíveis na literatura avaliaram o conteúdo de fibra de juta e revelaram que as fibras contêm cerca de 61–73% de celulose, 13–20% de hemicelulose e 10–13% de lignina [36], [46], [47]. Pela composição da fibra de juta é visto também que além do principal constituinte ser a celulose, há uma quantidade considerável de hemicelulose em sua composição, sendo promissora para a extração alcalina deste polímero. No processo de isolamento da celulose é possível realizar a combinação de tratamentos que possibilitem a separação da hemicelulose para aplicação em outros produtos de valor agregado [23], [24].

As fibras lignocelulósicas *in natura*, como a juta, devido às suas propriedades físicas e químicas, não admitem fácil acessibilidade aos seus componentes. Para isolamento da

celulose e possível reaproveitamento dos outros constituintes faz-se necessário o estudo das propriedades desse componente e metodologias de extração [48].

### **2.2.2. Tratamento Alcalino em Fibras Naturais**

Os tratamentos alcalinos promovem o rompimento dos componentes lignocelulósicos das fibras naturais, dissolvendo a hemicelulose e a lignina por hidrólise de ésteres [49]. As soluções alcalinas removem graxas e gorduras, solubilizando porções amorfas (hemicelulose e lignina), modificando a cristalinidade da celulose. Ocorre quebra das ligações de hidrogênio entre as cadeias de celulose e dos demais componentes lignocelulósicos.

A separação dos componentes em fibras naturais se apresenta como obstáculos na utilização dos recursos renováveis de forma eficiente, devido ao uso de diversos processos químicos para obtenção da celulose que podem degradar os outros componentes [47]. Existem diversos tratamentos alcalinos que podem ser utilizados em tratamentos químicos de fibra naturais com o principal objetivo de obter a celulose. Os mais comuns são o hidróxido de sódio (NaOH) que atua com eficiência na remoção de lignina [50] e o hidróxido de potássio (KOH) que atua principalmente na remoção de hemicelulose, mas que possibilita a recuperação desses componentes em etapas posteriores [23]–[25].

### **2.2.3. Planejamento Experimental no Tratamento de Fibras Naturais**

Fatores como concentração de reagente, tempo, temperatura de reação e outros podem influenciar a remoção de componentes lignocelulósicos para obtenção de celulose, interferindo nas propriedades da fibra tratada. A evolução de tecnologias aplicáveis aos diferentes processos químicos, permitem o ajuste de variáveis que levam à otimização do processo, trazendo benefícios econômicos e termos ambientais [29]. Além disso, ferramentas como análises estatísticas podem ser utilizadas na avaliação desses múltiplos fatores, determinando a influência desses sobre uma resposta de interesse [51].

No planejamento experimental pode ser necessário determinar a influência de uma ou mais variáveis sobre uma outra variável de interesse. Alguns fatores atuando sobre o sistema em estudo pode produzir uma ou mais respostas na análise. No planejamento experimental através de planejamento fatorial devem ser definidos os fatores e as respostas de interesse. Os fatores são as variáveis que o experimentador pode controlar e as respostas são as variáveis de saída do sistema, que trarão informações se foram afetadas por modificações provocadas nos fatores. Com o conhecimento dessas variáveis é possível entender melhor a natureza do sistema em estudo, utilizando as melhores condições de operação do processo [52], [53].

No planejamento fatorial são especificados os níveis em que cada fator deve ser estudado. O efeito dos fatores sobre uma dada resposta é observado quando há variação de níveis, sendo possível avaliar a variação produzida sobre a resposta. É necessário que o fator analisado tenha variação em pelo menos dois níveis diferentes.

O método de planejamento fatorial permite determinar a influência direta dos fatores do processo e os possíveis efeitos de sua interação sobre a resposta. Os valores dos efeitos determinam a influência do fator analisado na resposta (quanto maior o valor do efeito, mais forte é a relação entre o fator especificado e a resposta). O sinal do valor do efeito indica o caráter da dependência: um efeito positivo indica que o valor da resposta aumenta com o aumento do valor do fator e um efeito negativo indica que o relacionamento é inversamente proporcional [54].

A interação geométrica dos efeitos para o caso de uma reação que varia concentração de reagente e tempo é representada na Figura 2.1.

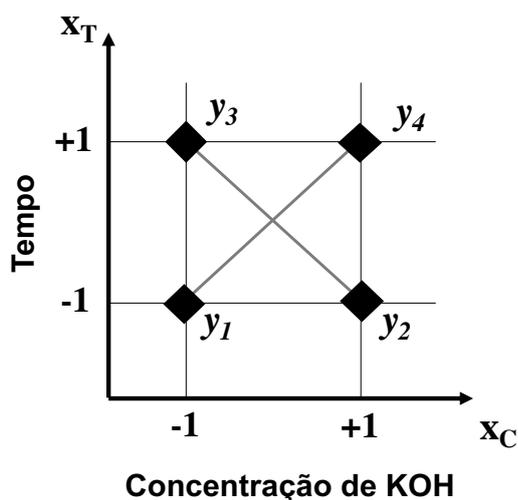


Figura 2.1 - Interpretação geométrica dos efeitos no planejamento  $2^2$ . Os principais efeitos são contrastes entre arestas opostas. O efeito de interação é o contraste entre as duas diagonais.

No gráfico mostrado  $X_T$  é o fator principal de tempo e  $X_C$  é o fator principal de concentração de reagente; -1 é o nível inferior de variação do fator e +1 o nível superior;  $y_n$  são as respostas produzidas com a combinação dos fatores em seus respectivos níveis de variação. Os principais efeitos são definidos como a diferença entre a média das respostas médias no nível superior e a média das respostas no nível inferior correspondente a cada fator. Os principais efeitos são contrastes entre valores situados em arestas opostas e perpendiculares ao eixo do fator correspondente, portanto, são diferenças médias. O efeito

de interação entre os fatores é o contraste entre as duas diagonais, considerando positiva a diagonal que liga o nível (- -) ao nível (++) .

### 2.3. METODOLOGIA

A metodologia apresentada nesse capítulo está ilustrada na Figura 2.2 e será descrita detalhadamente nos próximos tópicos.

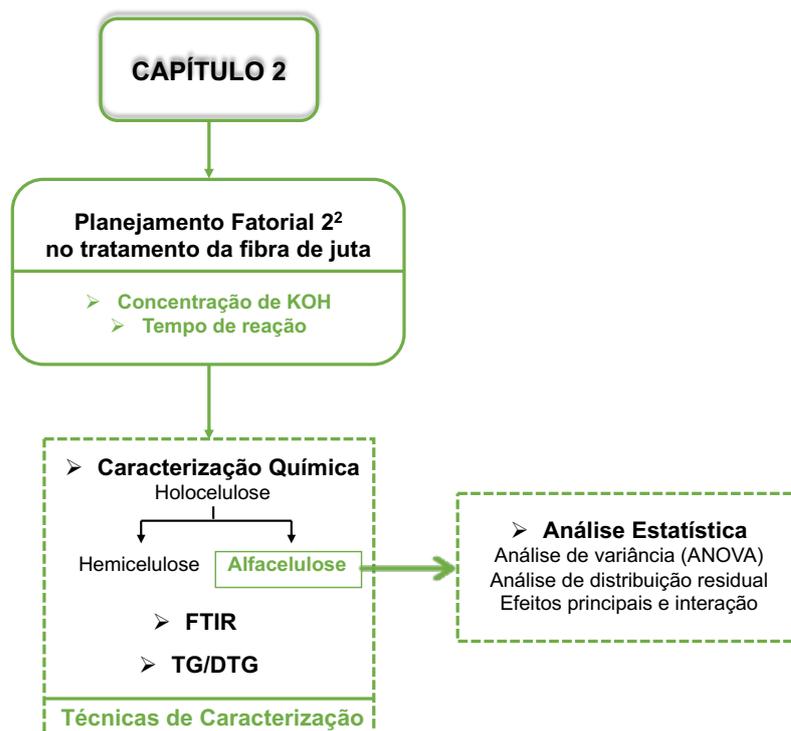


Figura 2.2 - Esquema da metodologia realizada no Capítulo 2.

#### 2.3.1. Materiais

As fibras de juta (*Corchorus capsularis*) foram obtidas da Sisalsul Indústria e Comércio Ltda, Brasil. Antes dos tratamentos, as fibras de juta foram cortadas com um comprimento de 2-3 cm, como visto na Figura 2.3. Todos os produtos químicos utilizados foram de grau analítico e sem purificação adicional: Hidróxido de potássio (KOH) com pureza de 85% da DINÂMICA, o hidróxido de sódio (NaOH) com pureza de 97% da GREENTEC, o ácido acético glacial (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>) com pureza de 99,7% da DINÂMICA e o clorito de sódio (NaClO<sub>2</sub>) com pureza de 80% da VETEC.



Figura 2.3 - Fibra de juta usada nesse trabalho.

### 2.3.2. Planejamento Fatorial $2^2$

Foi realizado um planejamento fatorial  $2^2$  com o objetivo de avaliar o rendimento de alfacelulose (%), considerando a concentração de KOH e o tempo de reação. Fatores como esses tendem a modificar os resultados no rendimento de porções celulósicas. O planejamento fatorial foi realizado considerando as concentrações de KOH 5% e 10% (m/v) e o tempo de 1h e 3h. Para cada fator, os valores mais baixos e mais altos dos níveis do planejamento foi representado por -1 e +1, respectivamente, como representado na Tabela 2.2. O planejamento estatístico dos experimentos foi distribuído aleatoriamente e o planejamento fatorial foi utilizado com todas as combinações possíveis. As amostras foram caracterizadas em duplicatas para cada condição, afim de determinar o intervalo de confiança e os erros padrão.

Tabela 2.2 - Descrição do Projeto Fatorial, Variáveis Experimentais e Níveis de Fatores.

Fator independente	Nível		Símbolo
	-1	1	
Concentração de KOH (%)	5	10	C
Tempo (h)	1	3	T

### 2.3.3. Análise Estatística

#### 2.3.3.1. Modelagem Matemática

A análise preditiva baseada em regressão múltipla é um método flexível que pode ser apropriado para avaliar uma resposta ou variável dependente em relação a dois ou mais fatores. A influência das variáveis C e T no processo de produção de alfacelulose foi aproximada usando o modelo estatístico da Equação 2.1:

$$\bar{A}(x_C, x_T) = \beta_0 + \beta_C x_C + \beta_T x_T + \beta_{CT} x_C x_T + \varepsilon(x_C, x_T) \quad (2.1)$$

onde  $\bar{A}(x_C, x_T)$  é o parâmetro da resposta média do rendimento de alfacelulose (%),  $x_C$  (concentração de KOH) e  $x_T$  (tempo) são os níveis (+1 ou -1) de fatores experimentais;  $x_C x_T$  representa a interação entre  $x_C$  e  $x_T$ ;  $\beta_0$  é o modelo de interceptação que corresponde a média de respostas ( $x_C = x_T = 0$ );  $\beta_C$  e  $\beta_T$  são os coeficientes dos termos lineares e  $\beta_{CT}$  é o coeficiente dos fatores de interação; e  $\varepsilon$  é o erro aleatório associado.

Assumindo que o nível de fator alto seja +1 e o nível de fator baixo seja -1, após a transformação dos fatores, o sistema experimental assume a forma de uma matriz, que no caso de dois fatores é mostrado na Equação 2.2:

$$\begin{array}{c} \text{Experimento} \\ 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \end{array} \begin{array}{cc} x_C & x_T \\ \begin{bmatrix} 5 & 1 \\ 10 & 1 \\ 5 & 3 \\ 10 & 3 \end{bmatrix} \end{array} = \begin{array}{cc} x_C & x_T \\ \begin{bmatrix} -1 & -1 \\ +1 & -1 \\ -1 & +1 \\ +1 & +1 \end{bmatrix} \end{array} \quad (2.2)$$

Para calcular os coeficientes, uma matriz X é construída estendendo-a pela coluna I para uma expressão constante e as colunas para todas as possíveis interações fatoriais no modelo na Equação 2.3:

$$X = \begin{array}{c} I \quad x_C \quad x_T \quad x_{CT} \\ \begin{bmatrix} +1 & -1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & -1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 \\ +1 & +1 & +1 & +1 \end{bmatrix} \end{array} \quad (2.3)$$

O modelo predito é resumido por meio da relação da matriz pela Equação 2.4:

$$\bar{A} = X \times \beta \quad (2.4)$$

correspondendo ao sistema matricial da Equação 2.5:

$$\begin{bmatrix} \bar{A}_1 \\ \bar{A}_2 \\ \bar{A}_3 \\ \bar{A}_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} +1 & -1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & -1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 \\ +1 & +1 & +1 & +1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \beta_I \\ \beta_C \\ \beta_T \\ \beta_{CT} \end{bmatrix} \quad (2.5)$$

Por fim, os coeficientes são determinados resolvendo a Equação 2.6 usando o método dos mínimos quadrados:

$$\beta = (X^T \cdot X)^{-1} X^T \cdot \bar{A} \quad (2.6)$$

onde  $\beta$  - conjunto dos coeficientes;  $X^T$  - matriz transposta;  $\bar{A}$  - resposta média dos rendimentos de alfacelulose.

Testes como Análise de variância (ANOVA), análise de distribuição residual e coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foram utilizados para verificar a adequação do modelo. Os resultados experimentais obtidos para as execuções experimentais foram analisados pelo software MATLAB - MathWorks e Action Stat.

### 2.3.3.2. Cálculo dos efeitos

Os principais efeitos de C e T e o fator de interação CT são definidos como a diferença entre a média das respostas médias no nível alto e a média das respostas no nível baixo correspondente a cada fator. Os respectivos efeitos foram obtidos pelas Equações 2.7, 2.8 e 2.9.

$$Efeito_C = \bar{A}_+ + \bar{A}_- = \left( \frac{\bar{y}_2 + \bar{y}_4}{2} \right) - \left( \frac{\bar{y}_1 + \bar{y}_3}{2} \right) \quad (2.7)$$

$$Efeito_T = \bar{A}_+ + \bar{A}_- = \left( \frac{\bar{y}_3 + \bar{y}_4}{2} \right) - \left( \frac{\bar{y}_1 + \bar{y}_2}{2} \right) \quad (2.8)$$

$$Efeito_{CT} = \bar{A}_+ + \bar{A}_- = \left( \frac{\bar{y}_1 + \bar{y}_4}{2} \right) - \left( \frac{\bar{y}_2 + \bar{y}_3}{2} \right) \quad (2.9)$$

Onde  $Efeito_C$  é o efeito da concentração de KOH no rendimento de alfacelulose;  $Efeito_T$  é o efeito do tempo de reação no rendimento de alfacelulose;  $Efeito_{CT}$  é o efeito de interação entre C e T;  $\bar{A}_+$  é a média de todas as respostas de alto nível para o fator analisado e  $\bar{A}_-$  é a média das respostas de baixo nível para o fator analisado;  $\bar{y}_1$  é o rendimento médio de alfacelulose no nível -1 para C e T;  $\bar{y}_2$  é o rendimento médio de alfacelulose no nível +1 para C e -1 de T;  $\bar{y}_3$  é o rendimento médio de alfacelulose no nível -1 para C e +1 para T; e  $\bar{y}_4$  é o rendimento médio de alfacelulose no nível +1 para C e T.

### 2.3.4. Tratamento das Amostras Segundo Planejamento Fatorial

As amostras de juta *in natura* foram tratadas de acordo com o planejamento fatorial, usando todas as combinações de concentração de KOH e tempo indicados na Tabela 2.1. Para cada ensaio, 10 g de fibras foram embebidas em 100 mL de solução de KOH, de acordo

com a concentração (m/v) e tempo previamente definidos, e submetidos a agitação orbital de 320 rpm à temperatura ambiente. Após o tempo de reação, as fibras foram lavadas com água destilada até pH neutro e secas à temperatura ambiente.

### 2.3.5. Caracterização Química das Fibras como Variável de Resposta

O rendimento de fibra F(%) foi calculado após os tratamentos pela Equação 2.10, em que  $M_i$  é a massa inicial antes do tratamento com KOH e  $M_f$  é o massa após o tratamento.

$$F(\%) = \frac{M_i}{M_f} \times 100 \quad (2.10)$$

O rendimento de alfacelulose foi obtido a partir da holocelulose das fibras tratadas com KOH. Para obter o teor de holocelulose, as fibras tratadas com KOH são deslignificadas, com base na oxidação da lignina em meio ácido, resultante da reação entre clorito de sódio e ácido acético quente. Foram utilizados os métodos desenvolvidos por Morais, Rosa, and Marconcini (2010) [55].

Para determinar o rendimento de holocelulose, 3 g de fibras tratadas com KOH sem umidade foram colocados em um erlenmeyer de 500 mL, juntamente com 120 mL de água destilada, 2,5 g de clorito de sódio, 1 mL de ácido acético glacial e agitados magneticamente. A reação ocorreu em banho maria a  $70 \pm 2$  °C. Após 1 h de reação, foram adicionados 2,5 g de clorito de sódio e 1 mL de ácido acético glacial. Após 1 h, novamente, foram adicionados 2,5 g de clorito de sódio e 1 mL de ácido acético glacial. O aquecimento em banho maria continuou por mais 3 h, correspondendo, portanto, a 5 h de aquecimento. Em seguida, o balão Erlenmeyer foi colocado em banho de gelo por 30 min e o material foi filtrado através de um funil Büchner ASTM tipo C. O material retido no funil foi mantido em um forno a  $105 \pm 2$  °C por 18 h. O rendimento de holocelulose, H (%), foi obtido pela Equação 2.11, onde  $M_F$  é a massa do funil limpo e seco a  $105 \pm 2$  °C,  $M_H$  é a massa inicial da amostra de fibra tratada com KOH,  $M_{FH}$  é a massa do funil contendo a massa da holocelulose, após secagem.

$$H(\%) = \frac{M_{FH} - M_F}{M_H} \times 100 \quad (2.11)$$

A alfacelulose não se dissolve em uma solução aquosa de 17,5% de NaOH (m/v) [56]. Para determinar o rendimento de alfacelulose, 1 g de holocelulose seca foi colocada em um almofariz e foram adicionados 15 mL da solução de NaOH. Após 2 min, o material foi macerado por 8 min. Após, foram adicionados 40 mL de água destilada e o conteúdo foi transferido para o funil Büchner ASTM tipo C. A mistura foi filtrada e lavada até pH neutro. O funil com o material retido foi então colocado no forno a  $105 \pm 2$  °C por 18 h. O rendimento de

alfacelulose A (%) foi obtido pela Equação 2.12, onde  $M_F$  é a massa do funil limpo e seco a  $105 \pm 2$  °C,  $M_H$  é a massa inicial da amostra de holocelulose e  $M_{FA}$  é a massa do funil adicionado a massa de alfacelulose após secagem.

$$A(\%) = \left( \frac{M_{FA} - M_F}{M_H} \right) \times H(\%) \quad (2.12)$$

O teor de hemicelulose  $he$  (%) foi obtido pela Equação 2.13:

$$he(\%) = H(\%) - A(\%) \quad (2.13)$$

As fibras de juta *in natura* também foram caracterizadas quimicamente quanto ao teor de holocelulose, alfacelulose e hemicelulose seguindo os procedimentos citados para as fibras tratadas com KOH.

### 2.3.6. Análise das Fibras Provenientes do Planejamento Fatorial por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR das fibras *in natura* e as fibras tratadas com KOH foram obtidos usando um Espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (NICOLET IS10 da Thermo Scientific) com um acessório de refletância difusa (DRIFT). Os espectros foram registrados na faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  com 64 scans.

### 2.3.7. Análise Térmica das Fibras Provenientes do Planejamento Fatorial (TG/DTG)

As fibras *in natura* e as fibras tratadas com KOH foram caracterizadas por termogravimetria em um analisador térmico, modelo SDT Q600 (TA Instruments). Aproximadamente 11 mg de cada amostra foram dispostas em cadinho de alumina. A análise ocorreu em atmosfera de nitrogênio com fluxo de gás de 50 mL/min, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, da temperatura ambiente até 600 °C.

## 2.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 2.4.1. Avaliação Estatística e Avaliação dos Fatores através do Planejamento Experimental $2^2$

A juta *in natura* utilizada nesse trabalho foi caracterizada quimicamente com um teor de 84,2% de holocelulose, sendo que 59,5% é de alfacelulose e 24,7% de hemicelulose. Esse teores estão dentro das faixas do trabalho de Pan, Day, e Mahalanabis (1999) [43], que

mostraram fibras de juta constituídas por 58-63% de alfacelulose e 20-24% de hemicelulose. A Tabela 2.3 apresenta os rendimentos das fibras tratadas com KOH (F(%)), de holocelulose (H(%)), de alfacelulose (A(%)) e os teores de hemicelulose (he(%)).

Tabela 2.3 - Combinação dos tratamentos do planejamento fatorial, rendimentos após tratamento com KOH, rendimentos de holocelulose, teor de hemicelulose e rendimento de alfacelulose sob diferentes condições.

Ensaio	Nomeclatura da Amostra	Combinação dos tratamentos (Níveis)		Variáveis Reais		Rendimento das fibras tratadas com KOH (%)	Rendimento de Holocelulose (%)	Rendimento de Alfacelulose (%)	Teor de Hemicelulose (%)
		X <sub>c</sub>	X <sub>T</sub>	C (%)	T (h)	$\bar{F}$	$\bar{H}$	$\bar{A}$	$\bar{he}$
y <sub>1</sub>	5% KOH - 1h	-	-	5	1	88,3±0,96	79,2±0,23	56,3±0,12	22,9±0,35
y <sub>2</sub>	10% KOH - 1h	+	-	10	1	82,3±0,56	77,8±0,30	59,6±0,41	18,2±0,71
y <sub>3</sub>	5% KOH - 3h	-	+	5	3	86,7±0,70	79,2±0,01	67,3±0,89	11,6±0,89
y <sub>4</sub>	10% KOH - 3h	+	+	10	3	80,7±0,18	78,5±0,34	71,0 ±0,06	7,5±0,40

Os resultados de acordo com valores de F (%), indicaram que os tratamentos com KOH promoveram a solubilização da hemicelulose e da lignina. Maiores concentrações de KOH e tempos mais longos diminuíram o rendimento de fibras após o tratamento, interrompendo as interações e solubilizando os componentes lignocelulósicos [20]. Após o tratamento com KOH, do total de hemicelulose presente na fibra de juta *in natura*, cerca de 7,3% de hemicelulose foi removida como resultado do tratamento com 5% de KOH por 1 h e 26,3%, 53,0% e 69,6% foram removidos em amostras tratadas com 10% KOH por 1 h, 5% KOH por 3 h e KOH a 10% por 3 h, respectivamente.

Na amostra com baixa concentração de KOH e baixo tempo de reação (5% KOH - 1h), houve diferença de F (%) para a amostra com maior concentração e maior tempo (10% KOH - 3h), mostrando que as concentrações mais altas de KOH e o maiores tempos de reação diminuíram o rendimento da fibra em relação a massa inicial antes do tratamento. No entanto, os valores de H (%) não foram tão diferentes, sugerindo remoção semelhante da lignina e do componente não celulósico com todas as combinações de tratamento realizadas, uma vez que o uso de KOH como reagente químico é mais seletivo à solubilização da hemicelulose [20], [22].

Os rendimentos de A (%) mostram que o tempo de reação foi importante para remover a hemicelulose e, assim, obter maiores valores de rendimento e menor teor de hemicelulose. Tempos de reação altos, juntamente com concentrações mais altas de KOH, resultaram em aumento de A (%) e conseqüente diminuição em he (%). Em comparação ao rendimento de alfacelulose da juta *in natura*, observa-se um aumento de A (%), comprovando a remoção

eficaz da hemicelulose que pode ser recuperada e utilizada em processos poliméricos de valor agregado [24], [25]. A ordem de rendimento de A (%), do menor para o maior, foi: 10% de KOH - 3h > 5% de KOH - 3h > 10% de KOH - 1h > 5% de KOH - 1h.

O conjunto de distribuição da relação entre os fatores variáveis e as respostas médias foi descrito por meio do modelo estatístico de regressão linear múltipla da Equação 2.1, resultando na Equação 2.14:

$$A(x_C, x_T) = 63,6788 + 1,6138x_C + 5,7313x_T - 0,0188x_Cx_T \quad (2.14)$$

onde A é o rendimento de alfacelulose,  $x_C$  e  $x_T$  são variáveis correspondentes de concentração e de tempo, respectivamente, de acordo com os parâmetros de variáveis independentes por unidade, utilizando os valores dos níveis (+1 ou -1) definidos no planejamento fatorial

A Tabela 2.4 apresenta os valores dos efeitos principais e de interação, e os resultados da ANOVA para o modelo adquirido. Os resultados da ANOVA do modelo linear múltiplo apresentado na Tabela 2.4 indicam que a equação do modelo pode ser utilizada adequadamente para descrever o rendimento de alfacelulose submetido aos fatores de tratamento definidos. Um bom ajuste do modelo deve produzir um coeficiente de determinação  $R^2$  de pelo menos 0,8 [57]. Neste estudo, para o rendimento de alfacelulose, foi obtido um  $R^2$  de 0,9985 e  $R^2$  ajustado de 0,9973 em um nível de confiança de 95%, isto significa que o modelo avaliado é adequado.

Tabela 2.4 - Resultados dos efeitos principais e de interação e ANOVA para o modelo adquirido.

Fonte	Efeitos Principais e de Interação		ANOVA				
	Efeito	Erro Padrão	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrado Médio	Valor-F	Valor-P
C	3,23		1	20,8335	20,8335	189,9352	0,0002
T	11,46	0.1171	1	262,7778	262,7778	2395,6952	1,0425E-05
CT	-0,04		1	0,0281	0,0281	0,0256	0,8805
Resíduos	-	-	4	0,4388	0,1097	-	-

$R^2$ : 0,9985;  $R^2$  ajustado: 0,9973; Significativo <0,05%

A concentração de KOH (C) e o tempo (T) têm valores significativos e positivos de efeito sobre o rendimento de alfacelulose, conforme os valores mais altos da soma do quadrado e de Valor-F, assim como um menor valor de Valor-P do modelo. Quanto menor

Valor-P que uma variável exibe, mais alto é seu significado e influência na resposta examinada. Um Valor-P maior que 0,10 indica que o modelo não é significativo, enquanto um Valor-P menor que 0,05 indica que o modelo é estatisticamente significativo [58], [59]. Neste modelo, os principais fatores C e T são significativos possuindo um Valor-P inferiores a 0,10, no entanto, a interação do CT não é significativa exibindo um valor maior, indicando que o efeito das interações dos fatores é baixo.

O valor do efeito principal T é maior em relação aos demais, sendo assim o efeito mais significativo na avaliação do rendimento de alfacelulose submetido aos tratamentos com KOH. O efeito principal C também possui valor significativo, sendo importante na resposta estudada. O efeito da interação da CT tem um valor bem abaixo dos efeitos principais e, portanto, seu efeito na resposta avaliada foi determinado como fraco.

A relação de rendimento de alfacelulose dos fatores foi analisada nos gráficos de efeitos principais (Figura 2.4a) e no gráfico de efeito de interação (Figura 2.4b). O gráfico dos efeitos principais para o rendimento de alfacelulose é obtido calculando a média das respostas para cada nível de fator e conectando essas médias com uma linha, Figura 2.4a [60]. Para o fator C, a resposta média para valores de nível inferior foi de 62,1% e para o nível superior a resposta média foi de aproximadamente 65,3%. Para o fator T, a resposta média quando fatores de nível inferior foram usados foi de 57,9% e a resposta de nível superior foi de 69,8%. Um aumento no rendimento de alfacelulose foi observado quando a transição de níveis inferiores para níveis superiores ocorreu para ambos os fatores. Um efeito positivo indicou que o rendimento de alfacelulose aumentou conforme os valores dos fatores aumentaram. Quando uma transição de um nível inferior para superior foi observada para ambos os fatores C e T, o rendimento da alfacelulose aumentou.

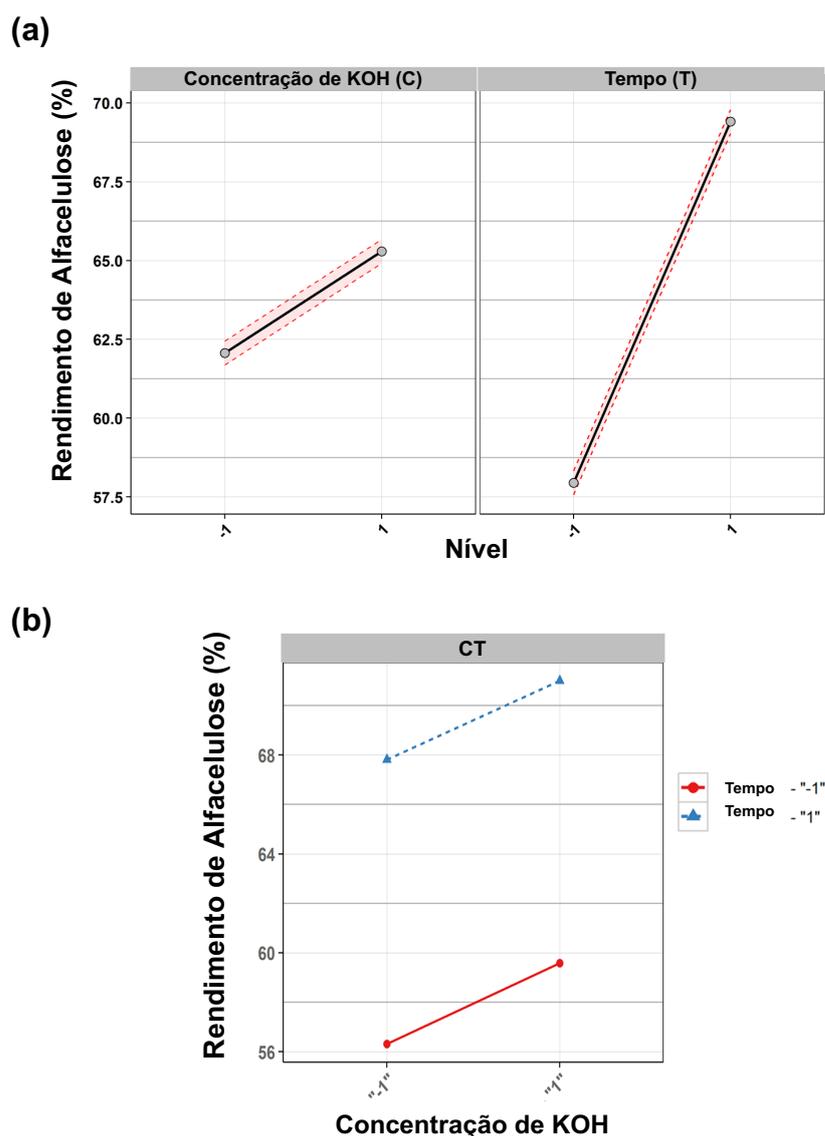


Figura 2.4 – Gráficos: (a) Efeitos principais para as respostas de rendimento de alfacelulose e (b) Efeito de interação para as respostas de rendimento de alfacelulose.

Na Figura 2.4b, o gráfico de interação exibe o efeito da variável CT. Essa avaliação incluiu o rendimento médio de alfacelulose para cada nível de cada fator em comparação com cada nível do outro fator. O eixo X mostra a correspondência de cada nível de fator C. Os pontos azuis representam as respostas de produção de alfacelulose quando para os valores mais baixos de T, e uma linha pontilhada foi desenhada entre os pontos. Os pontos vermelhos representam as respostas de rendimento médio de alfacelulose para os valores mais altos de T, e uma linha vermelha foi desenhada entre os pontos. As linhas não se cruzaram, o que indicou que não havia essencialmente interação entre C e T. Portanto, ao alterar o nível do fator C, o fator T permanecerá inalterado em ambos os níveis [60], [61].

As Figuras 2.5a e 2.5b representam os gráficos normais para o modelo de regressão linear múltipla previsto para o rendimento de alfacelulose. A Figura 2.5a mostra os gráficos de análise de distribuição normal para os rendimentos médios de alfacelulose. A Figura 2.5b mostra o gráfico de análise de distribuição normal para os resíduos do modelo previsto. Nessas parcelas, os pontos se ajustam a uma reta que cruza a probabilidade cumulativa de 50% praticamente acima do ponto zero do eixo das abscissas, portanto, esses pontos são considerados provenientes de uma população normal [29], [59], [61].

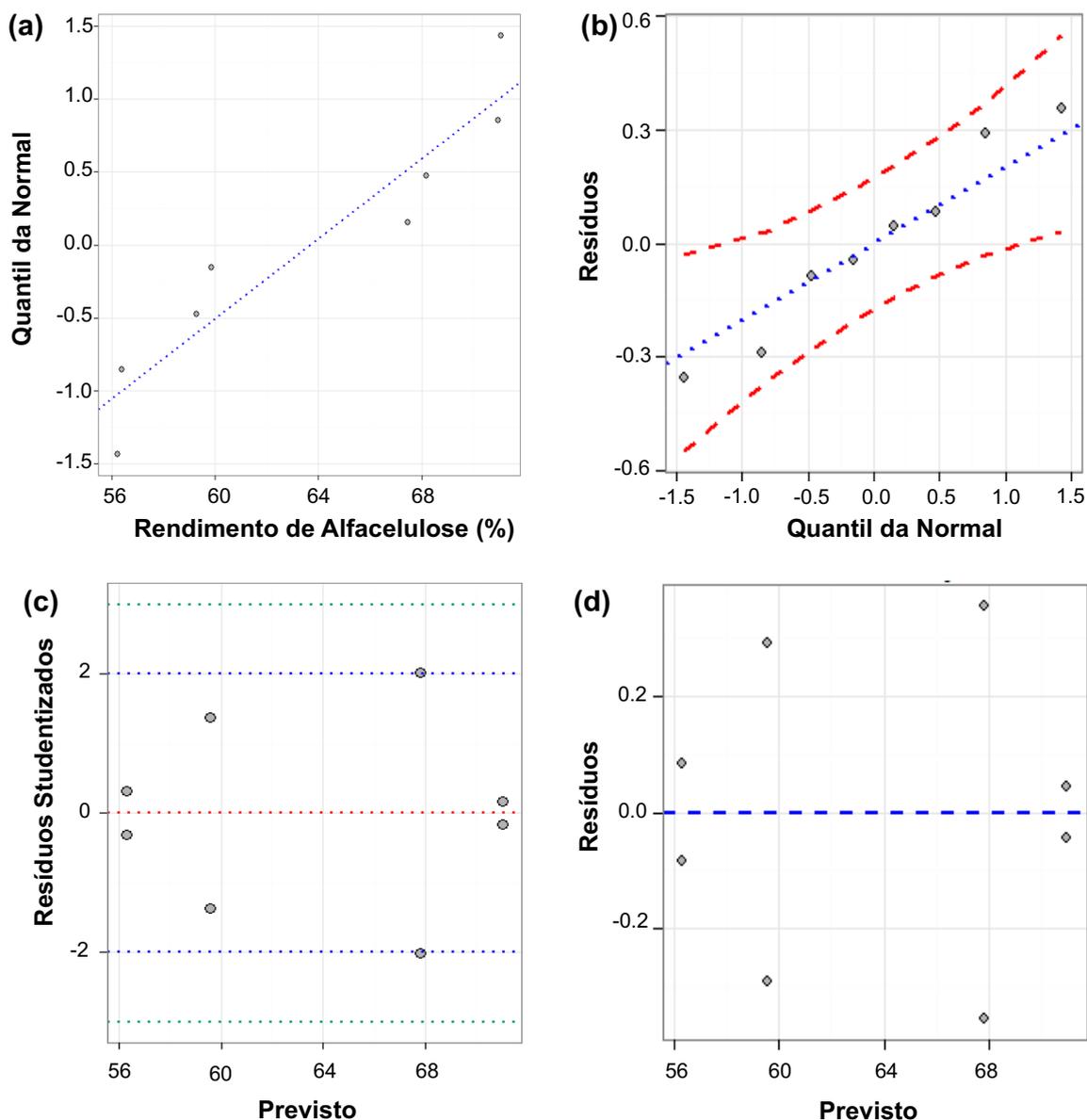


Figura 2.5 - Gráficos de diagnóstico do modelo previsto para o rendimento de alfacelulose; (a) Gráfico normal do rendimento de alfacelulose, (b) Gráfico normal de resíduos, (c) Resíduos estudados versus valores previstos, (d) Residuais versus valores previstos.

Os resíduos podem ser usados para determinar o quanto os modelos previstos satisfazem as premissas da ANOVA, e os resíduos studentizados para medir os desvios padrão que separam os valores experimentais e previstos [62]. Os gráficos das Figuras 2.5c e 2.5d são usados para determinar a presença de *outliers* e, portanto, observar se pontos inconsistentes estão presentes ou não dentro da série de dados que podem resultar na interpretação errônea dos resultados previstos por meio do modelo de regressão linear múltipla quando for aplicado usando as amostras. A Figura 2.5c mostra os resíduos studentizados e o rendimento previsto de alfacelulose. Os resíduos studentizados devem estar no intervalo de  $\pm 3$  e as observações cujo resíduo está fora desse intervalo são potencialmente uma observação atípica em relação à sua resposta observada [63]. O gráfico 2.5c mostra que os pontos estão dentro do intervalo, indicando que a aproximação do modelo ajustado à superfície de resposta não apresentou erro de registro de dados.

A plotagem de resíduos versus valores previstos é uma das principais técnicas utilizadas para indicar que não há relação linear entre as variáveis explicativas e a variável resposta através de alguma tendência nos pontos. A Figura 2.5d mostra que os resíduos são distribuídos aleatoriamente em torno de zero, indicando que a variação é constante e a relação entre variáveis é linear [29], [59], [64].

Com os cálculos dos efeitos e o modelo obtido, verificou-se que o melhor tratamento deste estudo com soluções de KOH é o da amostra de 10% KOH - 3h. Essa condição correspondeu aos níveis mais altos do planejamento fatorial.

#### **2.4.2. Caracterização das Fibras Tratadas Conforme as Condições Operacionais do Planejamento Fatorial por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

A Figura 2.6 mostra os espectros de FTIR para juta bruta e fibras tratadas com KOH.

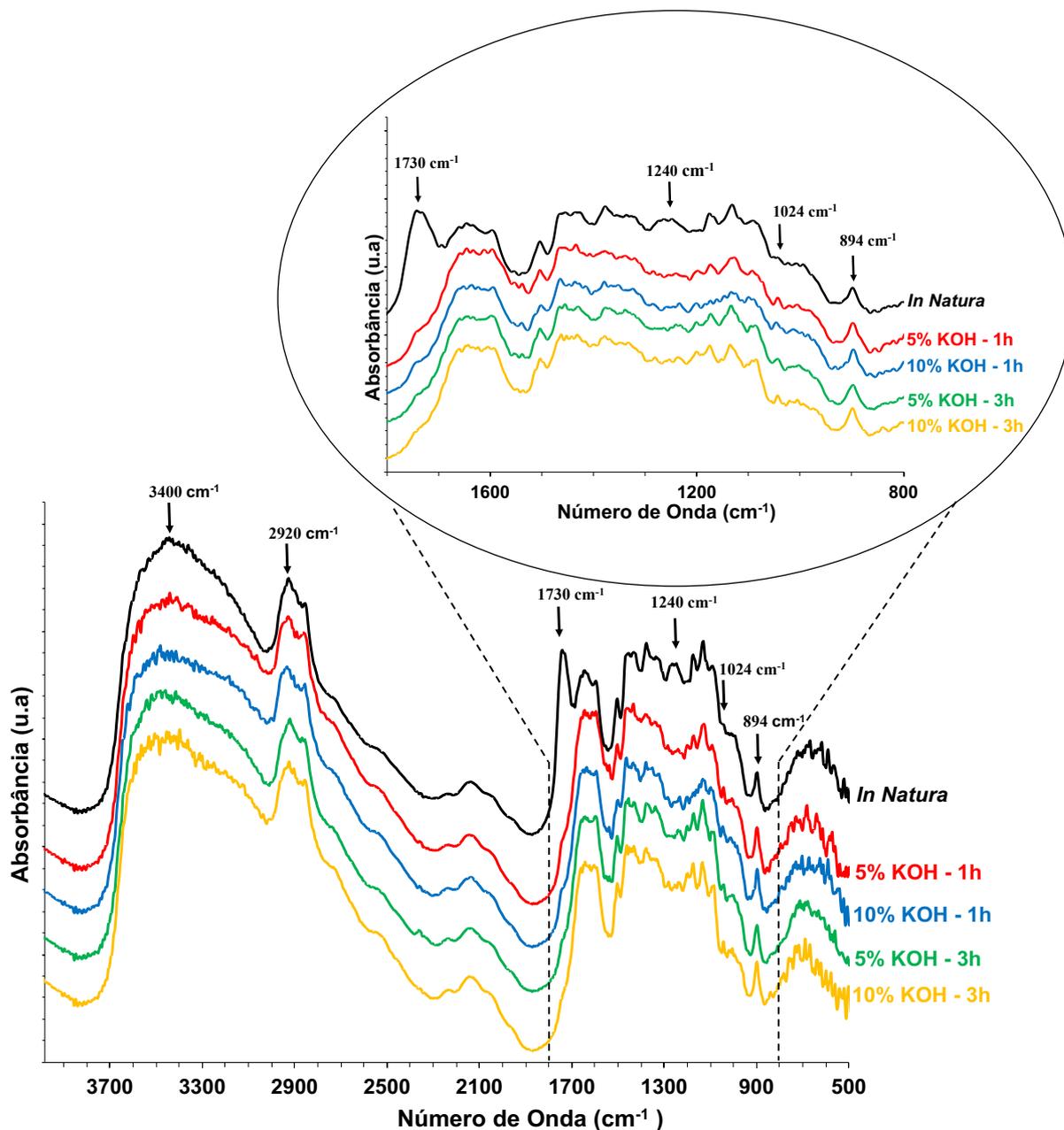


Figura 2.6 - Espectros de FTIR da fibra *in natura* e tratadas com KOH.

Os espectros das amostras mostraram absorção de alongamento de O-H ligada ao hidrogênio em torno de  $3400\text{ cm}^{-1}$ . Em torno de  $2920\text{ cm}^{-1}$ , há C-H alifático saturado que produz uma vibração de estiramento para componentes de celulose e hemicelulose presentes nas fibras de juta [65]–[67].

A banda de absorção em  $1730\text{ cm}^{-1}$  está relacionada ao alongamento dos grupos carbonila presentes na hemicelulose e na lignina da juta *in natura*. A banda em  $1240\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao alongamento dos grupos acetil, presentes principalmente na hemicelulose. Essa banda tende ao desaparecimento após os tratamentos com KOH, significando a remoção parcial de hemicelulose, de acordo com os resultados mostrados na Tabela 2.2 [6], [68], [69].

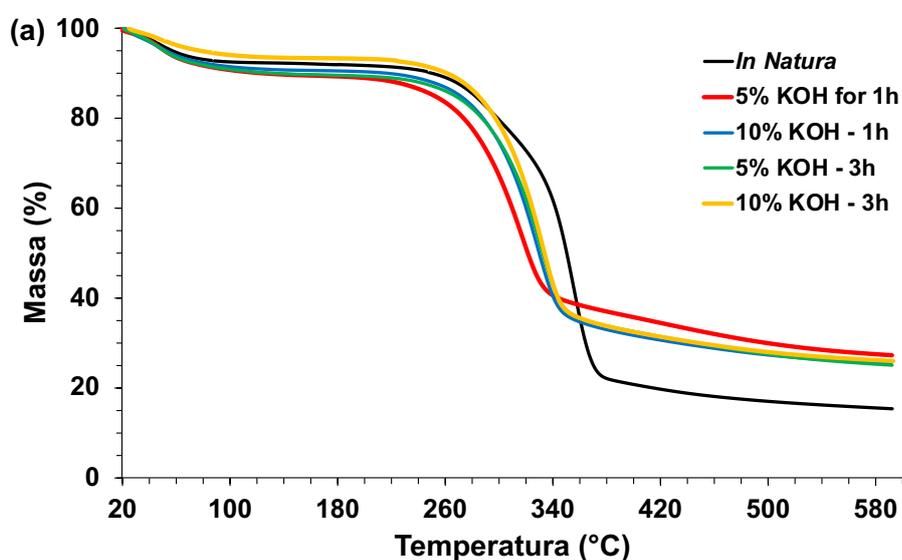
Na fibra *in natura*, bandas entre  $1520\text{-}1690\text{ cm}^{-1}$  são tipicamente atribuídas ao alongamento das ligações C = O e C = C como resultado da presença de estruturas à base de lignina. Após o tratamento com KOH, ocorreu uma redução dos picos nessa região, confirmando a remoção parcial do componente lignocelulósico pela solução alcalina [67].

As bandas observadas nos espectros de todas as amostras entre  $1170\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$  estão associadas ao alongamento C-O, e à deformação C-H associada às vibrações do anel esquelético de piranose. O pico de vibração detectado em  $1365\text{ cm}^{-1}$  foi associado à vibração de flexão das ligações C-H e C-O nos anéis aromáticos de polissacarídeos [3], [70]. Em torno de  $894\text{ cm}^{-1}$  há uma banda correspondente ao alongamento das ligações glicosídicas C-H em todos os espectros [71].

Os resultados de rendimento de alfacelulose através do planejamento fatorial revelaram que os componentes lignocelulósicos foram parcialmente removidos. A composição das amostras variou de acordo com o teor de componentes lignocelulósicos, o que resultou em variabilidade quanto à presença ou intensidade das bandas produzidas a partir da análise de uma amostra. O tratamento das fibras de juta com KOH foi eficaz na remoção de porções de hemicelulose em todas as amostras. A evidência para a remoção da hemicelulose pode ser observada nos espectros mostrados na Figura 2.6 e nos valores listados na Tabela 2.3.

#### 2.4.3. Caracterização Térmica (TG/DTG) das Fibras Tratadas Conforme as Condições Operacionais do Planejamento Fatorial

As curvas TG e DTG obtidas para cada amostra tratada com KOH e juta *in natura* estão representadas na Figura 2.7.



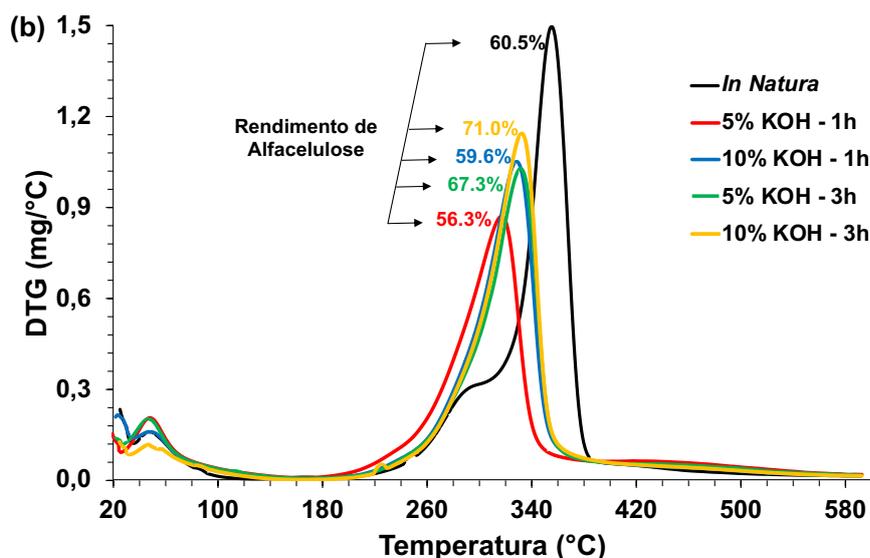


Figura 2.7 - Curvas de (a) TG e (b) DTG da fibra de juta in natura e tratadas com KOH.

Observa-se que todas as amostras tratadas com KOH apresentaram comportamento similar. O primeiro evento térmico ocorre em temperaturas abaixo de 100 °C para todas as amostras e segundo Choi e Lee (2012) [72] está relacionado à perda de umidade. Na Tabela 2.5 está descrita a perda de massa das amostras em torno de 100 °C, mostrando que as fibras com maior teor de alfacelulose são as que possuem menor umidade devido a exposição da fração celulósica com a remoção de componentes lignina e hemicelulose [73].

Tabela 2.5 - Dados sobre degradação térmica, temperaturas dos picos de decomposição e perda de massa das amostras.

Amostra	Temperatura Inicial de Degradação (°C)	Pico 1		Pico 2		Perda de Massa (%)			
		T <sub>Pico1</sub> (°C)	Perda de Massa (%)	T <sub>Pico2</sub> (°C)	Perda de Massa (%)	100° C	300°C	400°C	600°C
<i>In natura</i>	274	286,6	16,1	355,9	58,3	7,5	20,6	79,2	84,6
5% KOH-1h	267	-	-	319,3	48,2	9,3	32,8	64,2	72,7
10% KOH-1h	284	-	-	330,7	49,5	8,5	25,4	68,3	74,6
5% KOH-3h	283	-	-	330,2	47,7	9,2	25,2	67,4	74,9
10% KOH-3h	288	-	-	334,8	51,2	6,0	21,4	67,5	74,0

Devido as diferenças nas estruturas químicas entre hemicelulose, celulose e lignina, elas geralmente se decompõem em diferentes temperaturas, portanto a amostra de juta *in natura* apresenta dois estágios de decomposição. O primeiro em aproximadamente 287 °C, correspondendo à despolimerização da hemicelulose e das uniões glicosídicas. Posteriormente, ocorreu uma decomposição em aproximadamente 356 °C, correspondendo

à destruição térmica da celulose [74], [75]. Em todas as amostras existe um pico mais amplo que aparece entre 200 e 500 °C referente à decomposição da lignina, com um máximo de 350 °C, sendo sobreposto aos outros picos da região [46].

O tratamento alcalino provocou o inchaço das fibras e a remoção parcial da hemicelulose e da lignina. Isso promoveu o melhor acondicionamento da cadeia de celulose e é responsável pela cristalinidade da fibra. Assim, conforme a duração do tratamento aumentou, a cristalinidade da amostra aumentou correspondentemente. Esta descoberta está de acordo com as medições de conteúdo de alfacelulose publicadas anteriormente [76]. Nas fibras tratadas com KOH, o primeiro pico de decomposição desaparece e o segundo é deslocado para temperaturas mais baixas devido à extração parcial de hemicelulose e lignina. A temperatura do segundo pico aumenta ligeiramente com o aumento da concentração e do tempo de KOH. Na Tabela 2.3, os rendimentos das fibras tratadas, da holocelulose e da alfacelulose comprovam a remoção desses componentes. O tratamento com KOH diminuiu a temperatura máxima e de degradação final das partículas de juta, o que pode ser devido à remoção parcial da lignina [6], [46].

A temperatura inicial de degradação é quando ocorre início da decomposição do material. Na fibra *in natura* e nas fibras tratadas com KOH, a temperatura inicial de degradação varia entre 267 e 288 °C. A amostra com menor temperatura inicial de degradação é a 5% KOH - 1h, as demais amostras apresentam temperatura superior à fibra *in natura* devido à remoção da hemicelulose que se degrada antes da celulose. A amostra tratada com a maior estabilidade térmica é a 10% KOH - 3h.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 2.5, a amostra *in natura* é a que apresenta mais perda de massa a partir de 300 °C. A partir de 400 °C, as amostras tratadas com KOH apresentam perdas de massa semelhantes. Tratamentos das fibras com KOH formam estruturas que se degradam menos facilmente em altas temperaturas devido ao aumento dos teores de compostos cristalinos pela remoção de componentes lignocelulósicos, mostrando uma perda de massa semelhante para amostras a 600 °C, resultando em resíduos mais altos que a juta *in natura* [77].

## 2.5. CONCLUSÃO

O procedimento de extração alcalina adotado permitiu a extração lignocelulósica presente na fibra, conforme comprovado por análise química. A concentração de KOH e o tempo de reação afetaram significativamente o rendimento de alfacelulose. No entanto, o tempo de reação foi determinado como o fator que mais afetou significativamente o rendimento. O tratamento com KOH foi determinado para remover eficientemente a hemicelulose, um achado que foi confirmado pela análise espectroscópica e por TGA. Os

efeitos da interação entre a concentração de KOH e a temperatura não afetaram significativamente o rendimento de alfacelulose.

O planejamento fatorial facilitou a determinação e quantificação da influência das variáveis estudadas, facilitando a otimização do processo de extração de celulose em fibras de juta. As condições ideais necessárias para maximizar o rendimento de alfacelulose foram o tratamento com uma solução aquosa de KOH a 10% (m/v) por 3 h. Além disso, as fibras tratadas com KOH possuem temperatura inicial de degradação mais elevadas que a juta *in natura*. Tratamentos com KOH permitem a recuperação da hemicelulose, que pode ser usada para criar produtos de alto valor agregado, como filmes poliméricos biodegradáveis.

## **CAPÍTULO 3 – OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA CELULOSE DE JUTA PARA PRODUÇÃO DE FILMES DE CELULOSE REGENERADA**

---

### **3.1. INTRODUÇÃO**

A celulose não ocorre na natureza de forma molecular individualizada isolada, porém é encontrada como microfibrilas na parede celular de plantas como conjuntos de cadeias individuais na estrutura semicristalina repetida. Os componentes não celulósicos podem ser removidos das fibras naturais com a combinação de tratamentos químicos específicos para obtenção de celulose cristalina [3], [9].

Tratamentos severos ou em condições extremas também são utilizados para propiciar menos etapas para isolamento da celulose, porém podem causar maior desfibrilação e degradação das fibras comprometendo sua funcionalidade dependendo da sua aplicação, além de dificultar o isolamento e aproveitamento de outros componentes das fibras [78]. Prezar pelos tipos que possibilitam recuperar componentes lignocelulósicos das fibras pode ser um diferencial sustentável, visto que os mesmos podem ser empregados na constituição de materiais com valor agregado. Além disso, as propriedades das fibras naturais variam de acordo com sua origem, localidade de plantio, idade, clima e outras, o que também influencia na extração dos componentes finais, assim maiores ou menores partes podem ser obtidas, o que leva também o interesse pela recuperação de outros componentes das fibras naturais [79].

Diversos tratamentos podem ser utilizados no isolamento da celulose para propiciar diversos fins de aplicação, além de possibilitar a recuperação de outros materiais lignocelulósicos. Os tratamentos alcalinos promovem inchaço nas fibras, causando rompimento das substâncias lignocelulósicas, promovendo melhor empacotamento das cadeias de celulose, e então a hemicelulose e a lignina são dissolvidas e extraídas por hidrólise de ésteres [21]. A acetilação é um tratamento que reduz as propriedades higroscópicas devido a substituição dos grupos hidroxilas, presentes principalmente na hemicelulose e lignina, por grupos acetilas [80]. Após diversos tratamentos químicos, as fibras podem ser branqueadas antes da utilização, com base na oxidação da lignina em meio ácido, resultante da reação entre clorito de sódio e ácido acético quente [81]. Esses procedimentos permitem purificação e extração da celulose para diversos tipos de aplicação que permitem propiciar valor agregado ao uso desse componente.

A celulose pode ser aplicada em diversas formas como fibras, filmes e materiais compósitos para diversos usos industriais [5], [13]. Dentre essas formas, os filmes são estudados, principalmente em aplicações em dispositivos eletrônicos, por apresentar características como flexibilidade, baixo peso e transmitância [4], [15], [82]. A fabricação

desses filmes pode ser realizada através da regeneração da celulose, para isso a estrutura fibrosa e semicristalina da celulose deve ser quebrada em um processo de dissolução e seguir para uma etapa posterior de coagulação [4].

Os solventes utilizados para fabricação de filmes de celulose regenerada devem quebrar interações de hidrogênio intra e intermolecular e destruir a ordem de longo alcance do cristal de celulose para formar uma solução molecular de celulose. Após essa solução pode ser regenerada em forma de filmes ou em outras formas de interesse [83], [84]. Diversos solventes podem utilizados para gerar filmes de celulose regenerada. Dentre esses, o hidróxido de sódio (NaOH) em baixas temperaturas é um solvente não derivatizante, barato, não usa ou produz substância tóxica ao longo do processo de dissolução [85].

Nesse capítulo, foi realizada uma combinação de tratamentos químicos para obtenção de celulose de juta que possibilite a produção de filmes de celulose regenerada. A combinação química envolve tratamentos alcalinos, de acetilação e branqueamento da fibra. O efeito dos tratamentos químicos na cristalinidade das fibras foi observado usando Difração de Raios X. O filme de celulose regenerada é fabricado a partir da polpa celulósica obtida, que é dissolvida em solução aquosa de NaOH. O filme de celulose regenerada e as fibras ao longo dos sucessivos tratamentos químicos foram caracterizados por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e por Análise Térmica (TGA/DTG).

## **3.2. REVISÃO DO CAPÍTULO**

### **3.2.1. Celulose**

A celulose é um dos principais componentes derivados das fibras naturais lignocelulósicas. Apresenta a estrutura molecular básica  $C_6H_{10}O_5$ , também chamada de unidade de anidroglicose (AGU). A molécula de celulose está ligada na forma de  $\beta$ -(1-4)-glucanas, que se ligam entre si através dos carbonos 1 e 4, dando origem a um polímero linear com uma estrutura cíclica formada por seis átomos de carbono. Cada unidade de AGU alterna com a unidade seguinte com uma rotação da ligação glicosídica de  $180^\circ$  relativamente à primeira. As cadeias de celulose possuem duas extremidades, onde uma é chamada de extremidade não redutora com um grupo  $C_4-OH$  e outra chamada de extremidade redutora com um grupo  $C_1-OH$ . Grupos como carbonilas e carboxilas podem ser introduzidos na celulose por tratamentos químicos, como por agentes branqueadores [86], [87]. A Figura 3.1 é a estrutura molecular esquemática da celulose.

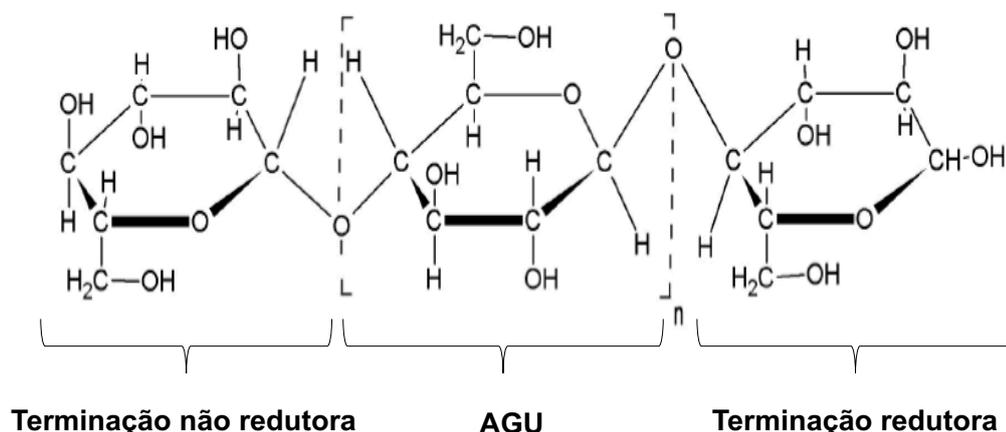


Figura 3.1 - Estrutura Molecular da Celulose. Adaptado de D'Almeida (1988) [87].

O número de AGUs expressa o comprimento da cadeia polimérica da celulose ou o grau de polimerização (GP). O valor de GP varia de acordo com as origens da celulose e o histórico de tratamento. A Tabela 3.1 mostra os graus de polimerização para alguns tipos de celulose.

Tabela 3.1 - Graus de Polimerização [8].

<b>Graus de Polimerização (u.a.)</b>	
<b>Linters de Algodão</b>	1000 ~ 3000
<b>Polpas de Madeira Comerciais</b>	600 ~ 1500
<b>Celulose Regenerada</b>	200 ~ 600
<b>Celulose Microcristalina</b>	150 ~ 300
<b>Cristalitos</b>	50 ~ 100
<b>Microfibrila</b>	250 ~ 100

A estrutura molecular da celulose pode definir características como hidrofiliçidade e degradabilidade. Os múltiplos grupos OH na molécula de celulose e sua estrutura linear permitem a formação de fibras cristalinas ligadas por extensas ligações de hidrogênio. A existência de grandes quantidades de ligações de hidrogênio na celulose torna o material hidrofílico e dificulta a dissolução em solução aquosa devido à existência de grandes quantidades de ligações de hidrogênio que agrupam as cadeias de celulose para formar uma rede. As ligações de hidrogênio podem ser intermoleculares e intramoleculares. As ligações intermoleculares são aquelas entre unidades de glicose de moléculas adjacentes, responsáveis pela formação da fibra vegetal. As ligações intramoleculares são aquelas entre unidades de glicose da mesma molécula, responsável por certa rigidez das cadeias unitárias [86].

A estrutura cristalina da celulose apresenta 4 diferentes formas polimórficas a depender do tratamento ao qual foi submetida. As estruturas podem ser definidas como celulose I, II, III e IV. A celulose I possui estrutura formada pelos alomorfos  $I_{\alpha}$  e  $I_{\beta}$ , geralmente encontrada na celulose nativa. A celulose II é aquela que pode ser obtida por tratamentos químicos da celulose I, que podem ser derivadas do processo de dissolução da celulose e regeneração da celulose em forma de fibras ou filmes, e no processo de mercerização da celulose, onde a celulose é intumescida em meio alcalino visando aumentar a acessibilidade da fibra a agentes químicos em processos de modificação química. A celulose III é obtida a partir do tratamento da celulose I e II com amônia líquida e a celulose IV pelo tratamento térmico da celulose III [84], [88].

A celulose não ocorre na natureza como uma molécula individual isolada, porém é encontrada como conjuntos de cadeias de celulose individuais na estrutura semicristalina repetida formando microfibrilas na parede celular da planta [89], [90]. Para isolar a celulose com alta cristalinidade das fibras naturais, é necessário que a estrutura hierárquica das fibras macroscópicas seja quebrada, reduzindo assim a quantidade de domínios não cristalinos localizados na superfície e ao longo de seu eixo principal. Com a combinação de tratamentos químicos específicos, os componentes não celulósicos e amorfos podem ser removidos das fibras naturais [3], [9].

### **3.2.2. Extração da Celulose**

A celulose disponível na natureza não é quimicamente pura, requerendo assim isolamento e purificação antes de ser aplicada. Dentre as impurezas e componentes presentes em fibras naturais vegetais estão os lignocelulósicos, polissacarídeos não celulósicos, lípidos e ainda componentes inorgânicos. Esses componentes podem dificultar a dissolução e eventual derivatização da celulose [91].

Diversos procedimentos podem ser utilizados para isolamento da celulose, sendo esses químicos, físicos ou a combinação destes. Os procedimentos de obtenção da polpa celulósica por meio de tratamentos químicos podem ser variados, desde meio ácido até meio alcalino. Cada processo utilizado ou a combinação desses gera características diferentes para cada tipo de celulose obtida [29].

Nos processos de polpação para obtenção de fibras celulósicas, os componentes lignocelulósicos como a lignina e hemicelulose são retirados. Em processos de tratamento de polpação típicos, como aqueles envolvendo Kraft e Sulfito, a hemicelulose solubilizada é degradada sob condições alcalinas ou ácidas em ácidos de sacarina ou monossacarídeos e furanos, respectivamente. Em contraste com os processos de polpação típicos, a extração alcalina direta usando hidróxido de potássio (KOH) ou hidróxido de sódio (NaOH) é adequada para a produção de hemiceluloses [19], [20].

O tratamento alcalino pode ser combinado com outros tratamentos químicos específicos, possibilitando maior purificação da polpa celulósica com a remoção de componentes não celulósicos, mantendo sua estrutura cristalina. A remoção da lignina e hemicelulose pode ser controlada de maneira branda afim de evitar degradação da celulose e em certos casos possibilitar a recuperação desses componentes para outras aplicações, portanto o emprego de reagentes pode ser seletivo e combinado sob condições específicas [3], [9]. Tratamentos como acetilação e branqueamento das fibras são utilizados para esses fins [26].

A acetilação permite a modificação das propriedades físicas e mecânicas das fibras, onde a reação resulta na modificação dos grupos hidrófilos tornando em grupos acetatos, que possuem características hidrofóbicas e maior estabilidade dimensional. Normalmente se utiliza ácido acético glacial que tem função de intumescer as fibras para melhorar a acessibilidade dos grupos OH para posterior reação com o anidrido acético que converte os grupos em acetatos [92], [93].

O processo de branqueamento das fibras possibilita a aplicação de uma polpa celulósica clara que é interessante principalmente na produção de filmes de celulose transparente. O tratamento consiste na oxidação da lignina em um meio ácido, principalmente a oxidação por cloro, proveniente da reação entre clorito de sódio e ácido acético a quente [94], [95].

### **3.2.3. Solubilidade e Regeneração da Celulose**

A celulose apresenta um elevado número de grupos hidroxila, possuindo fortes ligações de hidrogênio intra e intermoleculares que impedem que suas moléculas se dissolvam nos solventes mais comuns. Devido a este sistema de ligações, a celulose apresenta uma estrutura fibrosa e semicristalina. Para dissolver a celulose, os solventes devem ser capazes de quebrar essas forças. No processo de dissolução são quebradas as ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, formando uma solução de celulose. A celulose dissolvida pode ser regenerada para formar fibras, filmes, películas, entre outras formas. A dissolução da fibra não consome quimicamente o solvente que pode ser reciclado posteriormente [83], [84].

Na dissolução da celulose em solução alcalina, a estrutura cristalina da celulose I é alterada para celulose II. A celulose II possui menor energia da rede, sendo mais estável que a celulose I, portanto sua conversão é favorável e o produto estável (fibras, filmes de celulose regenerada ou polímeros modificados) [84]. Características como o peso molecular da celulose influenciam no processo de dissolução. Quando há aumento do peso molecular, a contribuição entrópica para a dissolução diminui e a solubilidade cai drasticamente à medida que o comprimento da cadeia aumenta [96], [97].

Os solventes capazes de dissolver celulose podem ser os derivatizantes e os não derivatizantes. Os derivatizantes são sistemas em que a dissolução da celulose ocorre devido à formação de modificações covalentes, obtendo um intermediário instável como um acetal, éter ou ester, que posteriormente podem ser tratados de forma a regenerar o polímero. Esses solventes derivatizantes podem ocasionar reações paralelas durante a dissolução assim como a formação de compostos desconhecidos [98], [99].

Os solventes não derivatizantes acarretam um menor número de passos intermediários, tornando o processo mais simples e eventualmente mais barato. Alguns solventes não derivatizantes podem ser complexos aquosos inorgânicos como o hidróxido de cupramônio, soluções concentradas de sais (cloreto de zinco, amônio e soluções de tiocianato de cálcio ou sódio), sais dissolvidos em solventes orgânicos (cloreto de lítio em N,N-dimetilacetamida), sal de amônio/amônia e soluções aquosas alcalinas (soluções de hidróxido de lítio ou sódio), entre outros [83].

Os solventes a partir de líquido iônico são atraentes devido à sua não volatilidade e fácil recuperação. Entretanto, os sistemas que utilizam soluções alcalinas como o hidróxido de sódio são mais baratos e não há uso ou produção de substância tóxica ao longo do processo de dissolução [100].

Em solução de hidróxido de sódio (NaOH) com diferentes combinações de concentração e temperatura, a celulose interage com NaOH de maneira diferente para formar complexos diferentes. Sobue, Kiessig, e Hess (1939) [101], mostram que existe uma região triangular marcada como celulose Q, onde, para concentração de NaOH entre 6% a 10% m/v e temperatura de  $-10^{\circ}\text{C}$  a  $4^{\circ}\text{C}$ , a celulose está altamente inchada nessa região e pode ocorrer solubilização direta da celulose. Para a celulose com baixo a moderado grau de polimerização, a solubilidade máxima ocorre com uma solução de sódio a 8% a 10% m/v [101], [102].

A solubilidade da celulose é favorecida a baixas temperaturas, pois a dissolução é exotérmica. A dissolução da celulose possui vários estágios, sendo esses: o derretimento da região cristalina da celulose e a transição das regiões amorfas para o estado elástico; solvatação de macromoléculas de celulose; e a mistura da celulose solvatada com solventes [102].

Quando os materiais de celulose são feitos por meio da dissolução direta da celulose, é necessário que ocorra a regeneração, que é um processo de coagulação do material, onde ocorre a separação do solvente. Características como concentração da celulose e solvente, peso molecular da celulose, tipo de solvente e temperatura, determinam a morfologia do material no estado úmido (coagulado) e também controlam a cinética do processo [103].

Após a dissolução, os celulósicos podem ser regenerados por uma variedade de coagulantes na forma de filmes, fibras e aerogéis. A regeneração ocorre quando há contato

da solução com um banho coagulante. Na presença de coagulantes, esses materiais são formados principalmente pelo processo de difusão iônica, geração de partículas primárias, crescimento de partículas secundárias e amálgama de partículas [104]. No processo de regeneração, ocorre difusão do solvente para o banho coagulante e difusão do agente coagulante para a solução de celulose. A partir dessas trocas há então uma reestruturação das ligações de hidrogênio intra e intermoleculares [105].

Filmes de celulose de soluções aquosas de NaOH com e sem aditivos têm sido estudados e caracterizados. As características desse material podem ser variadas a partir do peso molecular da celulose e concentração em solução, composição do solvente, condições de coagulação, temperatura, tipo de fluido de coagulação (água, etanol ou sua mistura), método usado para moldagem/extração do filme, uso de plastificantes e forma de secagem [103].

Os coagulantes mais comuns utilizados para regenerar a celulose podem ser a partir de água, na presença de ácidos (acético, sulfúrico, etc), bases, álcoois (etanol, isopropanol, butanol, pentanol e hexanol) ou acetona, ou então em sistemas que resultam da mistura desses. A água se torna um potencial coagulante no sistema de dissolução aquosa de NaOH, pois é de fácil acesso, além de apresentar resultados controlados, como a porosidade no processo [106].

### **3.3. METODOLOGIA**

A metodologia apresentada nesse capítulo está ilustrada na Figura 3.2 e será descrita detalhadamente nos próximos tópicos.

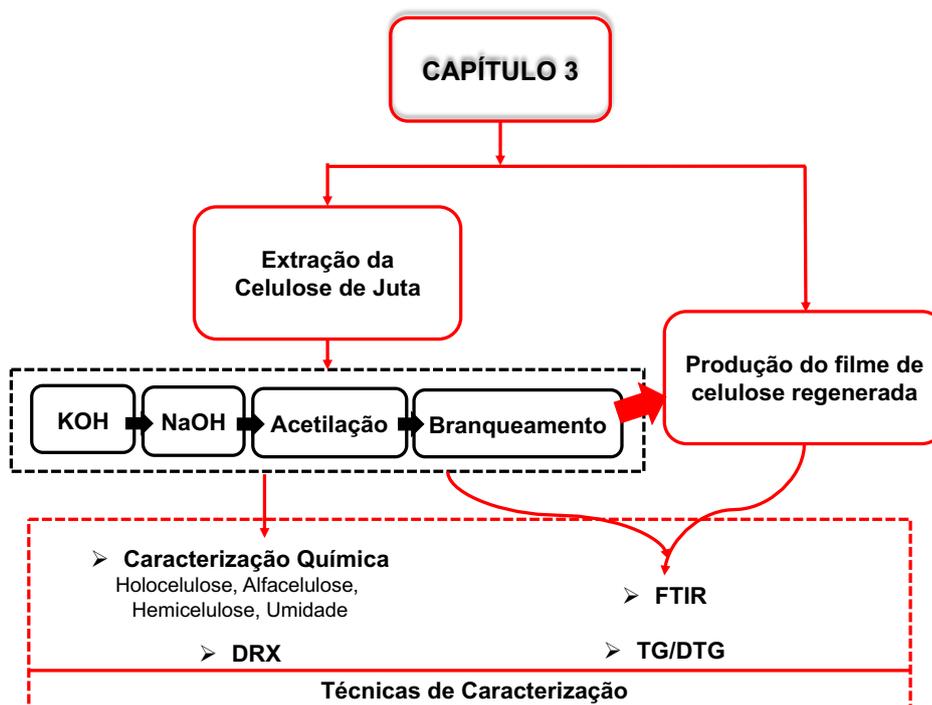


Figura 3.2 - Esquema da metodologia realizada no Capítulo 3.

### 3.3.1. Materiais

A fibra e os reagentes utilizados nesse capítulo são os mesmos utilizados no Capítulo 2 no item 2.3.1. Adicionalmente foi utilizado o hidróxido de sódio (NaOH) com pureza de 97% da GREENTEC em grau analítico.

### 3.3.2. Obtenção da Celulose de Juta por Sequência de Tratamentos Químicos das Fibras de Juta

Os tratamentos químicos empregados para a extração de celulose foram feitos na seguinte ordem: tratamento com hidróxido de potássio (KOH); tratamento com hidróxido de sódio (NaOH); tratamento de acetilação com ácido acético glacial e ácido nítrico (Acetilada); e tratamento com clorito de sódio acrescido de ácido acético glacial (Branqueada).

As fibras de juta foram imersas em água destilada por 1h à temperatura ambiente, a fim de retirar impurezas da fibra e facilitar a absorção das soluções de extração. Após decorrido o tempo, as fibras foram filtradas em filtro de papel e com auxílio de vácuo.

As fibras foram tratadas em solução de 10% (m/v) de hidróxido de potássio (KOH) com razão de solução/fibra de 10:1, durante 3h à temperatura ambiente e um agitador orbital GOShaker (SK-180-Pro) a 320 rpm. Em seguida, as fibras foram filtradas a vácuo e lavadas com água destilada até a neutralização do pH da água de lavagem, utilizando fita de pH para verificar a neutralidade. Por fim, as fibras foram secas em temperatura ambiente por

aproximadamente 120h. A porção líquida do tratamento foi reservada para extração de hemicelulose para produção de filmes flexíveis em outros trabalhos do grupo.

As fibras provenientes do tratamento anterior foram tratadas em solução de 7,5% (m/v) de hidróxido de sódio (NaOH) com razão de solução/ fibra de 20:1, durante 12h na temperatura de 40 °C em banho maria da marca Quimis (Q215M2). Em seguida, as fibras foram filtradas a vácuo e lavadas com água destilada até a neutralização do pH da água de lavagem. As fibras foram secas em temperatura ambiente por aproximadamente 120 h.

As fibras então foram tratadas com uma solução ácida de ácidos acético glacial e nítrico na proporção de 6:1 (v/v) e a razão fibra/solução foi de 0,6:14 (g/mL). Em seguida, as fibras foram filtradas a vácuo e lavadas com água destilada até a neutralização do pH da água de lavagem. As fibras foram secas em temperatura ambiente por aproximadamente 120h.

Por fim, as fibras foram branqueadas em solução de 1% (m/v) de clorito de sódio (NaClO<sub>2</sub>) a pH 4, ajustado por ácido acético glacial, com razão de solução/fibra de 20:1, durante 1h na temperatura de 80°C em banho maria. Em seguida, as fibras foram filtradas a vácuo e lavadas com água destilada até a neutralização do pH da água de lavagem. As fibras foram secas em temperatura ambiente por aproximadamente 120 h.

### 3.3.3. Caracterização das Fibras *In Natura* e Tratadas Quimicamente

As fibras *in natura* e proveniente de cada tratamento foram caracterizadas quimicamente através da determinação do teor de holocelulose, alfacelulose e hemicelulose, assim como os rendimentos das fibras em cada etapa foram obtidos, de acordo a metodologia utilizada no Capítulo 2, no item 2.3.5. Os teores de umidade das fibras foram obtidos através da porcentagem da variação de massa, em uma balança de umidade ID200 Marte na temperatura fixa de 105 °C por 20 minutos.

As amostras foram analisadas por Difração de Raio-X (DRX) para determinação do índice de cristalinidade. As amostras foram analisadas por um difratômetro da marca RIGAKI modelo ULTIMAV, em modo de reflexão com um ângulo incidente de 1,54 Å, fonte de radiação CUK $\alpha$ , com ângulo de incidência  $2\theta$  variando de 5 a 50° e com velocidade de varredura de 3°/min, equipamento disponível no Laboratório de DRX - departamento de Geologia, UnB. O índice de cristalinidade foi calculado usando a Equação 3.1, descrito no método de Segal *et al.* (1999)[107].

$$\% X_c = \left( \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \right) \times 100\% \quad (3.1)$$

onde %  $X_c$  é o índice de cristalinidade,  $I_{002}$  é a intensidade máxima em  $2\theta = 22,5^\circ$  e  $I_{am}$  é a intensidade para difração de material não cristalino no vale entre o plano (110) e (002).

As amostras foram armazenadas em dessecador por 24h, e após submetidas à Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Análise Térmica (TG/DTG) de acordo com a metodologia utilizada no Capítulo 2 nos itens 2.3.6 e 2.3.7, respectivamente.

### 3.3.4. Produção e Caracterização do Filme de Celulose Regenerada de Juta

A celulose branqueada foi moída em um moinho analítico Quimis Q298A automático (120–17.000 rpm) por 30 segundos. Uma solução de 50 mL de 8% de NaOH (m/v) pré-resfriada à -12 °C por 18 h foi usada para dissolver 1,1 g de celulose moída em temperatura ambiente sob agitação vigorosa de 3000 rpm durante 7 min. A solução de celulose foi centrifugada a 4000 rpm por 10 min, a fim de excluir a parte não dissolvida e realizar a degaseificação. Após, 7 mL da solução resultante foi vertida sobre uma placa de petri de polipropileno com diâmetro de 85 mm. A amostra foi pré-seca ao ar em temperatura ambiente por 18 h e após regenerada em água destilada. O filme foi seco em temperatura ambiente por 48 h. A Figura 3.3 ilustra algumas etapas do procedimento de fabricação do filme de celulose regenerada.

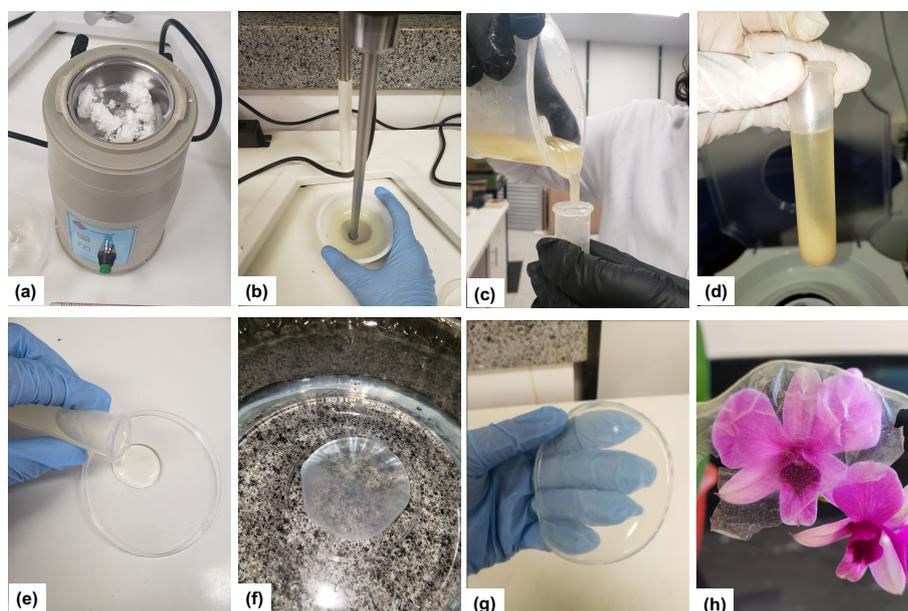


Figura 3.3 - Procedimento para fabricação do filme de celulose regenerada: (a) moagem da celulose branqueada; (b) dissolução e agitação da celulose; (c) aspecto da solução após dissolução da celulose; (d) aspecto da solução após centrifugação; (e) solução sendo vazada na placa de petri; (f) coagulação do filme; (g) aspecto do filme após a coagulação; (h) aspecto do filme seco.

A amostra do filme de celulose regenerada foi submetida à Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) de acordo com as condições utilizadas no

Capítulo 2 no item 2.3.6, porém utilizando o acessório de transmitância. O filme também foi submetido à Análise Térmica (TG/DTG) de acordo com a metodologia utilizada no Capítulo 2 no item 2.3.7.

### 3.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.4.1. Análise Química das Fibras

A Figura 3.4 mostra o aspecto das fibras secas, *in natura* e após os sucessivos tratamentos realizados.

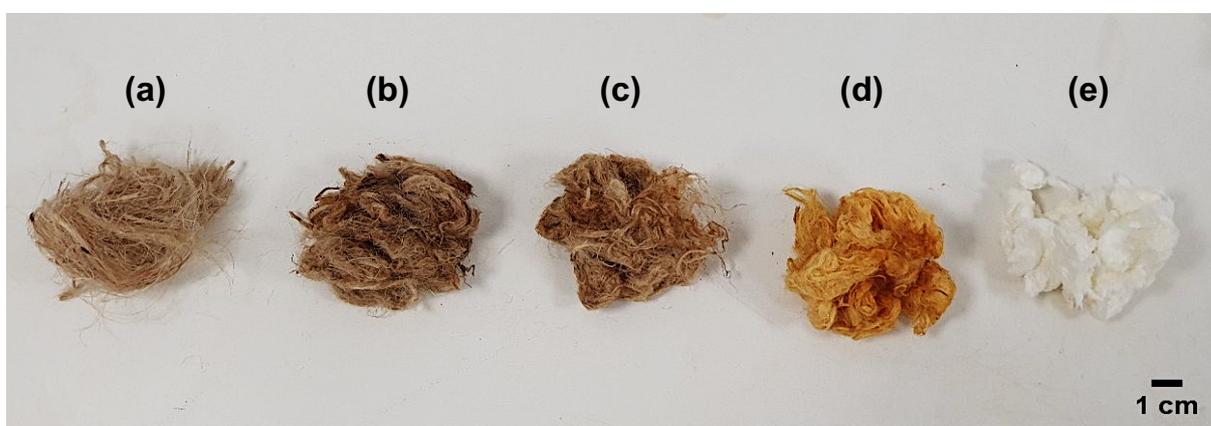


Figura 3.4 - Aspectos das fibras após os sucessivos tratamentos realizados: (a) *in natura*, (b) KOH, (c) NaOH, (d) acetilada e (e) branqueada.

Houve mudança nas cores das fibras de acordo com os tratamentos realizados, sendo a amostra branqueada a mais clara pela oxidação de lignina [81]. A Tabela 3.2 mostra os resultados do rendimento das fibras secas após cada tratamento, a composição química de holocelulose, alfacelulose e hemicelulose e o teor de umidade das fibras. Os teores estão baseados na massa seca das fibras.

Tabela 3.2 - Composição química da juta *in natura* e com sucessivos tratamentos químicos.

Amostra	Rendimento após tratamento (%)	Holocelulose (%)	Alfacelulose (%)	Hemicelulose (%)	Umidade (%)
In natura	-	84,2 ± 0,90	59,5 ± 0,13	24,7 ± 0,13	9,8 ± 0,2
KOH	80,7 ± 0,18	78,5 ± 0,34	71,0 ± 0,06	7,5 ± 0,40	8,8 ± 0,1
NaOH	94,0 ± 0,49	82,6 ± 0,10	76,3 ± 0,25	6,3 ± 0,40	8,5 ± 0,3
Acetilada	91,3 ± 0,33	86,7 ± 0,10	77,2 ± 0,20	9,1 ± 0,20	7,0 ± 0,2
Branqueada	86,9 ± 0,75	96,3 ± 0,15	87,8 ± 0,35	8,5 ± 0,10	5,6 ± 0,3

A holocelulose é composto por alfacelulose e hemicelulose após a remoção da lignina da fibra natural [108]. A juta *in natura* possui 84,2% de holocelulose, sendo 59,5% de alfacelulose. Houve aumento sucessivo do teor de alfacelulose e holocelulose com os sucessivos tratamentos das fibras, evidenciando que os realizados foram eficazes na remoção parcial de hemicelulose e lignina da fibra de juta. É possível visualizar que os tratamentos de acetilação e branqueamento das fibras proporcionaram aumento significativo do teor de holocelulose, assim como diminuição no rendimento da fibra após o tratamento, podendo inferir que a lignina foi oxidada como normalmente ocorre nesses tipos de tratamento [81].

Em todas as etapas dos tratamentos realizados, houve perda de massa das fibras em relação a sua massa inicial. Os teores de alfacelulose obtidos foram importantes para comparar a eficiência de exposição desse componente a partir da combinação dos tratamentos realizados [26]. A sucessão de tratamentos realizados foi capaz de causar a remoção parcial de lignina e hemicelulose das fibras. A remoção desses componentes amorfos alteram as propriedades químicas da fibra de juta, visto que ocorre desfibrilação das fibras, aumentando o conteúdo de porção celulósica [109]. Os sucessivos tratamentos alteraram a absorção de umidade das fibras, onde houve sucessiva diminuição dos teores devido a exposição da celulose cristalina [73].

### 3.4.2. Análise das Fibras por Difração de Raio-X (DRX)

Para analisar a cristalinidade das fibras de juta *in natura* e com sucessivos tratamentos para obtenção de celulose, foi realizada a difratometria de raios-X. Os difratogramas são apresentados na Figura 3.5.

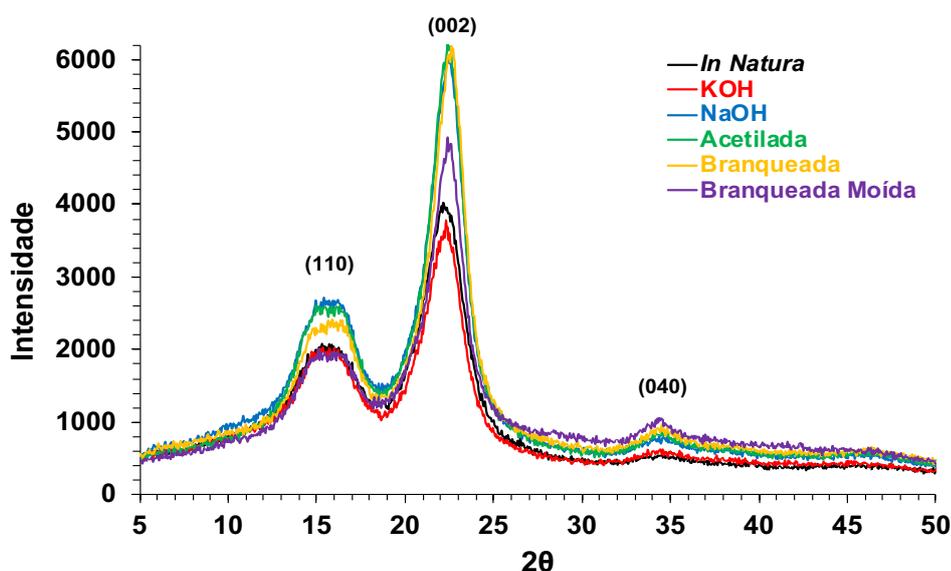


Figura 3.5 - Difratogramas de raios X da fibra de juta *in natura* e com os sucessivos tratamentos químicos.

As fibras *in natura* e com os sucessivos tratamentos revelaram nas curvas de DRX uma estrutura típica de celulose I, comprovado por picos em torno de 16°, 22,5° e 34,5° representados pelos planos cristalográficos (110), (002) e (040) respectivamente [110], [111]. A mudança da celulose I para celulose II ocorre após tratamentos alcalinos, porém a concentração de álcalis nesse trabalho foram baixas e não causaram essa modificação nas fibras [47]. Não houve incidência de picos típicos de celulose II neste trabalho, pois esses picos ocorrem em aproximadamente em 19,8° e 22,0° para os planos (110) e (002) [112].

O aumento da intensidade dos picos de difração mostrou que os sucessivos tratamentos químicos induziram o aumento da cristalinidade devido à remoção de materiais amorfos como hemicelulose, lignina e alguns outros materiais não celulósicos, aumentando a fração de celulose cristalina [113], [114], como comprovado pela análise química das fibras. Ocorreu uma diminuição quando a fibra final branqueada é moída, pois o desfibrilamento da fibra causa esse comportamento [115]. O índice de cristalinidade das fibras *in natura* e tratadas é mostrado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Cristalinidade das fibras *in natura* e tratadas quimicamente e cristalinidade das fibras de juta *in natura* encontradas na literatura

Amostra	Cristalinidade %Xc	Cristalinidade da fibra de juta <i>in natura</i> na literatura	
		Autores	Cristalinidade %Xc
<i>In natura</i>	68,4		
KOH	70,3		
NaOH	74,2	Wang et al. (2009) [113]	68,9
Acetilada	76,6	Moriana et al. (2014) [79]	73,0
Branqueada	78,1	Erdoğan et al. (2016) [6]	73,0
Branqueada Moída	72,1	Maqsood (2017) [116]	68,5

A Tabela 3.3 mostra uma relação de cristalinidades encontradas na literatura para fibra de juta *in natura*. Os resultados da literatura mostram que a fibra de juta *in natura* utilizada nesse trabalho, que foi de 68,4%, possui cristalinidade dentro do previsto em outros trabalhos da literatura. As mudanças desses tipos de características podem ocorrer de acordo com origem da fibra, localidade de plantio, idade, clima e outras influências naturais [79].

### 3.4.3. Análise das Fibras e do Filme de Celulose Regenerada por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR das fibras de juta *in natura* e com os sucessivos tratamentos químicos estão representados na Figura 3.6. As bandas apresentadas para as amostras são características e relacionadas às vibrações de alongamento e flexão de grupos químicos característicos de compostos de fibras lignocelulósicas [3]. Como comprovado pela

caracterização química das amostras, a composição das amostras varia pelo teor de componentes lignocelulósicos, o que ocasionou diferenciação na intensidade de algumas bandas.

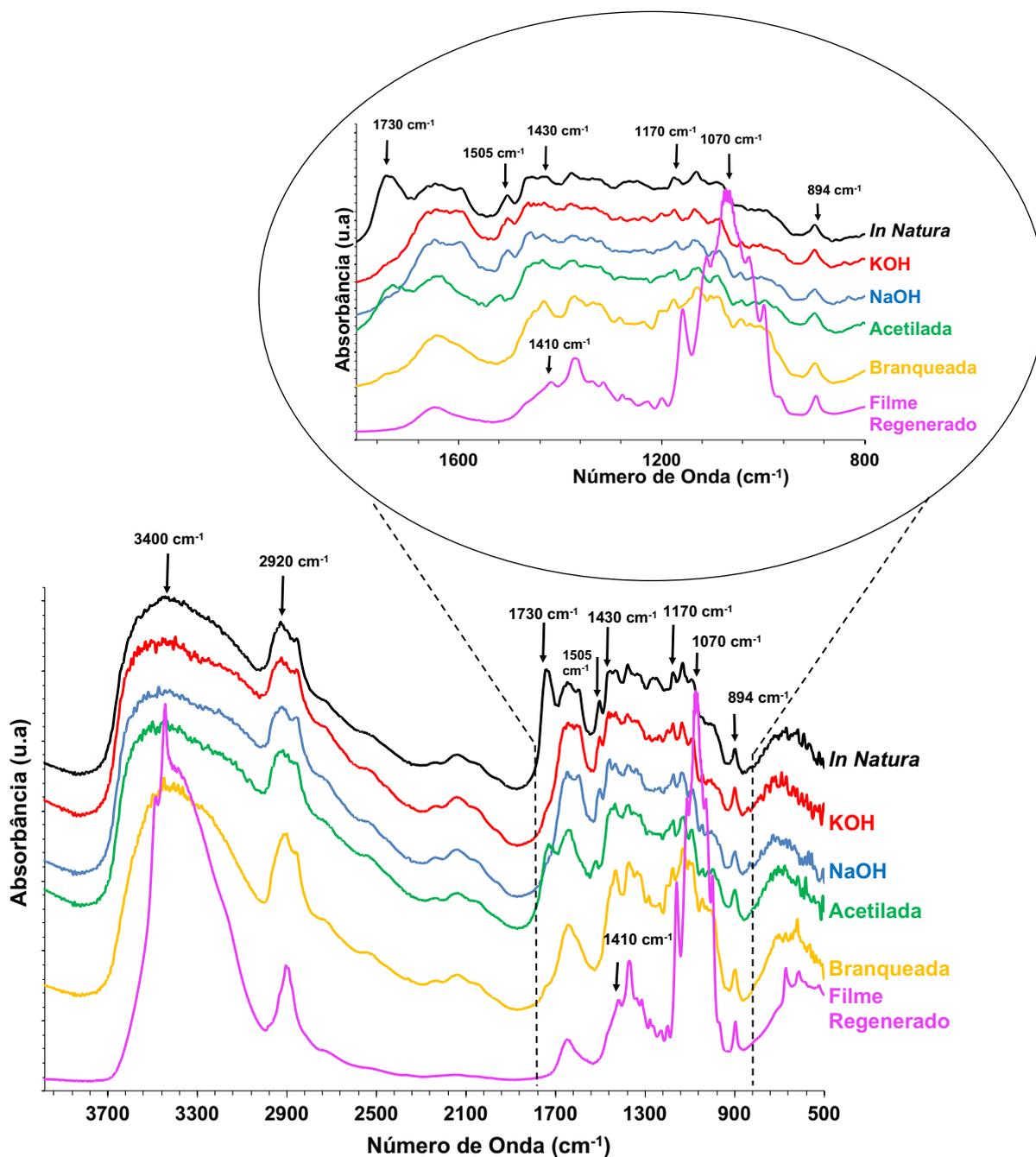


Figura 3.6 - Espectros de FTIR da fibra in natura, tratadas e o filme de celulose regenerada.

Os espectros das amostras mostraram absorção de alongamento de O-H ligada a hidrogênio em torno de  $3400\text{ cm}^{-1}$ . Em torno de  $2920\text{ cm}^{-1}$ , há uma banda correspondente ao estiramento da celulose e hemicelulose do grupo funcional C-H [65]–[67].

A banda de absorção em  $1730\text{ cm}^{-1}$  presente na fibra *in natura* é atribuída aos grupos acetil presente nas hemiceluloses [3], [117]. Após os tratamentos alcalinos, o pico tende ao

desaparecimento sugerindo remoção parcial de hemicelulose como comprovado na análise química das fibras. Com a acetilação da fibra, houve reaparecimento do pico na região de  $1730\text{ cm}^{-1}$  atribuídos ao alongamento de carbonil no éster, gerados a partir da esterificação das hidroxilas presentes nas fibras. A evidência do aparecimento da carbonila é um indicador forte da acetilação [93].

Os picos em  $1590\text{ cm}^{-1}$  e  $1505\text{ cm}^{-1}$  são típicos para a estrutura da lignina, atribuídos ao alongamento das ligações C=C não saturada, incluindo os anéis aromáticos das ligninas. Após sucessivos tratamentos ocorreu uma redução dos picos nessas regiões até desaparecimento no espectro da fibra branqueada, onde o tratamento consiste na oxidação da lignina, confirmando a remoção parcial desse componente [67]. A banda em  $1240\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao alongamento dos grupos acetil da hemicelulose ou compostos de éter aril-alkil presentes na lignina [6], [68].

A banda de absorção em torno de  $1430\text{ cm}^{-1}$  está associada à flexão simétrica de  $\text{CH}_2$  presente na celulose que mostrou aumento da intensidade com os sucessivos tratamentos, podendo ser associado à exposição da celulose cristalina I. No filme de celulose regenerada esse pico se deslocou para  $1410\text{ cm}^{-1}$ , sugerindo correspondência com o polimorfo de celulose II devido à rotação isomérica no hidroxil, onde os cristais da de celulose I na polpa foram alterados para a forma de celulose II após o processo de dissolução e regeneração [118].

O espectro do filme de celulose regenerada revela que os picos entre  $997$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$  são característicos da celulose [119]. Os picos observados nos espectros da fibra celulósica e do filme de celulose regenerada em  $1170\text{ cm}^{-1}$ ,  $1040\text{-}1070\text{ cm}^{-1}$  e  $894\text{ cm}^{-1}$  estão associados ao alongamento das vibrações C-O e deformação C-H do anel de celulose da piranose esquelética. Após os sucessivos tratamentos e regeneração da celulose branqueada, houve evidenciamento desses picos na faixa de  $1170\text{ cm}^{-1}$  a  $1040\text{ cm}^{-1}$ , correspondendo à remoção de constituintes amorfos, e consequente exposição à celulose [3], [71].

No filme de celulose regenerada existe um dobleto em  $1333\text{-}1311\text{ cm}^{-1}$  e uma banda em  $1365\text{ cm}^{-1}$ , correspondentes ao dobramento angular das ligações COH e HCC, normalmente típicos da celulose cristalina [120]. Também há em  $997\text{ cm}^{-1}$  um pico de estiramento de CO. Não foram identificadas ligações químicas entre celulose e o NaOH utilizado para o processo de dissolução da celulose branqueada [121].

#### **3.4.4. Análise Térmica das Fibras e do Filme de Celulose Regenerada (TG/DTG)**

As curvas da análise termogravimétrica permitiram estudar a evolução das fibras durante os tratamentos químicos realizados, além de permitir avaliar a estabilidade térmica das fibras obtidas após cada tratamento químico. As curvas de TGA e de DTG para fibras de

juta *in natura*, das fibras após a sucessão de tratamentos químicos e para o filme de celulose regenerada são mostradas na Figura 3.7.

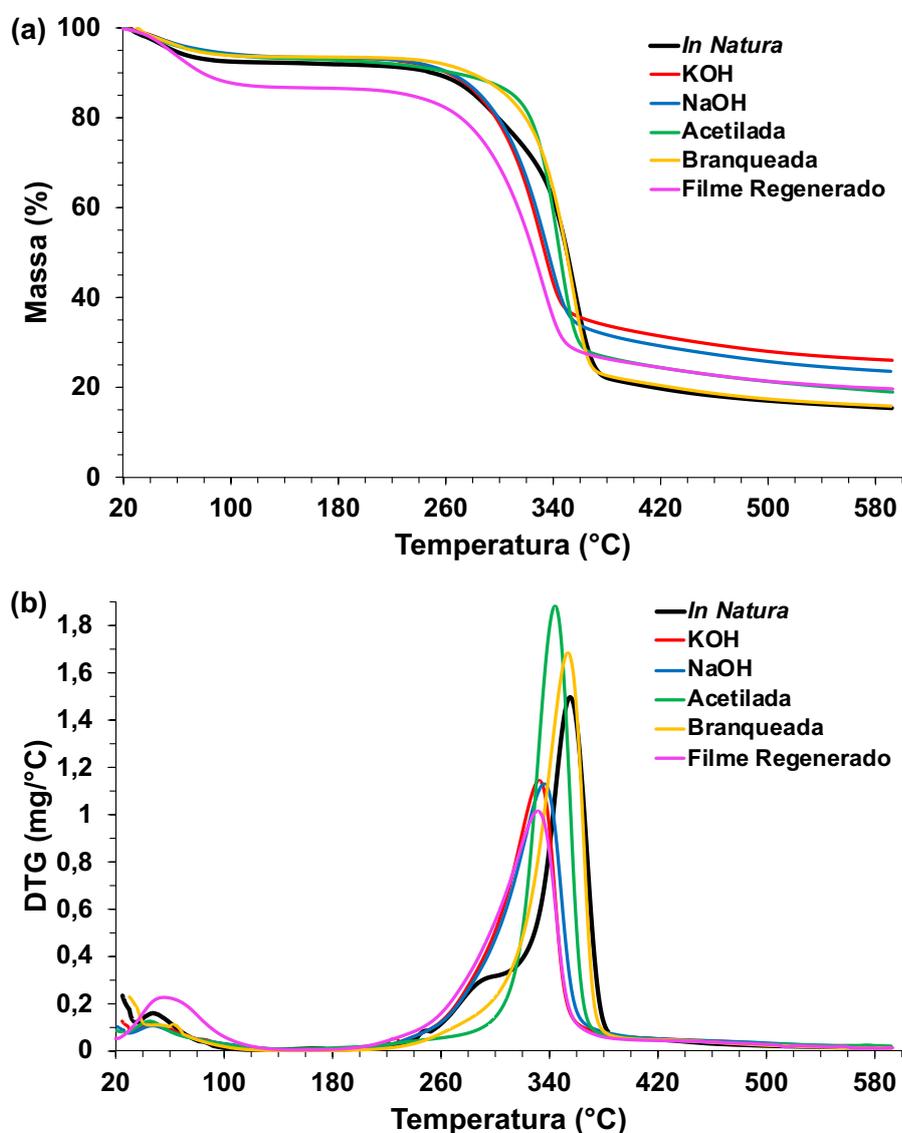


Figura 3.7 - Curvas a) TGA e b) DTG para as fibras de juta *in natura*, tratadas e para o filme de celulose regenerada.

O primeiro evento térmico ocorre em temperaturas abaixo de 100 °C para todas as amostras e está relacionado à perda de umidade [72], [122]. Na Tabela 3.4 está descrita a perda de massa das amostras em torno de 100 °C.

Tabela 3.4 - Dados sobre degradação térmica, temperaturas dos picos de decomposição e perda de massa da juta *in natura*, com sucessivos tratamentos e do filme de celulose regenerada.

Amostra	Temperatura Inicial de Degradação (°C)	Pico 1		Pico 2		Perda de Massa (%)			
		T <sub>Pico1</sub> (°C)	Perda de Massa (%)	T <sub>Pico2</sub> (°C)	Perda de Massa (%)	100°C	300°C	400°C	600°C
<i>In natura</i>	274	286,6	16,1	355,9	58,3	7,5	20,6	79,2	84,6
KOH	288	-	-	334,8	51,2	6,0	21,4	67,5	74,0
NaOH	289	-	-	339,1	53,3	5,8	20,5	69,7	76,4
Acetilada	319	-	-	346,0	52,4	6,1	13,0	74,6	81,0
Branqueada	317	-	-	355,2	59,1	6,1	13,7	78,6	84,2
Filme Regenerado	225	-	-	333,7	41,5	12,3	31,3	74,7	80,4

Entre a celulose, hemicelulose e lignina existem diferenças nas estruturas químicas, portanto esses componentes se decompõem em diferentes temperaturas. Na fibra de juta *in natura* ocorre um evento térmico relacionado à decomposição de hemiceluloses e pectinas, onde na curva de DTG aparece um ombro com pico em aproximadamente 287 °C [123], [124]. Os sucessivos tratamentos das fibras de juta removeram pectinas e hemiceluloses como visto da análise química e de FTIR, portanto o ombro relacionado a decomposição de desses componentes desapareceu, resultando em temperatura inicial de degradação maior, visto pelas temperaturas descritas na Tabela 3.4. A sucessão de tratamentos ocasionou aumento da temperatura inicial de degradação da fibra de juta, sendo um aumento de 43 °C da fibra *in natura* para a fibra final branqueada.

Na fibra *in natura* a curva de DTG mostra um pico em aproximadamente 356 °C correspondendo à decomposição térmica da celulose, que mostra considerável perda de massa nessa faixa de temperatura [74], [75]. Com o desaparecimento do ombro que ocorre na curva DTG da fibra *in natura*, a temperatura inicial de degradação da fibra mudou para valores mais altos após os tratamentos químicos, porém o pico de decomposição da celulose foi deslocado para temperaturas mais baixas devido à extração parcial de hemicelulose e lignina. Nas fibras tratadas a temperatura do pico principal aumenta com os sucessivos tratamentos, além de apresentar picos mais altos em intensidade, significando que a celulose degrada de forma mais rápida e intensa devido à sua estrutura cristalina não ramificada como pode ser visto pela Tabela 3.4 que nas as perdas de massa entre 300 °C e 400 °C são acentuadas assim como a intensidade dos picos do DTG [3], [74]. Em todas as amostras existe um pico mais amplo que aparece entre 200 e 500 °C referente à decomposição da lignina, com um máximo de 350 °C, sendo sobreposto aos outros picos da região [46].

No filme de celulose regenerada, o componente presente é a celulose, portanto o pico principal é característico para temperaturas de decomposição desse componente. A curva de DTG mostra um pico em aproximadamente 334 °C correspondendo à decomposição térmica da celulose, que mostra considerável perda de massa nessa faixa de temperatura [125]. Em comparação com a celulose branqueada utilizada para o processo de produção, o filme de celulose regenerada possui temperatura inicial de degradação menor com uma diferença de aproximadamente 92 °C, além do pico de decomposição característico da celulose também ocorrer em temperaturas menores que da fibra. A temperatura de aplicação do filme deve ser abaixo de 225 °C que é quando ocorre o início de degradação do material. A menor estabilidade térmica do filme de celulose regenerada em comparação com a polpa celulósica pode ser devido uma estrutura mais amorfa nos filmes diante o processo de dissolução no solvente de NaOH [126].

De acordo com os dados apresentados na Tabela 3.4, infere-se que as fibras *in natura*, tratadas com KOH e NaOH são as que possuem maior perda de massa em 300 °C, que pode ser relacionado ao conteúdo de hemicelulose comprovado na caracterização química das amostras, que se degrada até essa faixa de temperatura. O filme de celulose regenerada degradou consideravelmente mais que a fibra celulósica branqueada, devido a estabilidade térmica do mesmo ser deslocada para temperaturas mais baixas. Os resíduos a 600 °C são similares entre a fibra *in natura* e a celulose branqueada.

### 3.5. CONCLUSÃO

O procedimento de obtenção da polpa celulósica adotado permitiu a remoção de lignina e hemicelulose presentes na fibra, conforme comprovado por análise química. Com os respectivos tratamentos químicos, houve aumento da cristalinidade pelo aumento do conteúdo de celulose e consequente diminuição de umidade. As fibras com os sucessivos tratamentos possuem temperaturas iniciais de degradação maiores do que a juta *in natura*.

O procedimento de dissolução da celulose branqueada em meio aquoso de NaOH e coagulação em água possibilitou a produção do filme regenerado. A estabilidade térmica do filme de celulose regenerada foi deslocada para temperaturas mais baixas em relação as fibras tratadas. A aplicação do filme deve ser em temperatura abaixo da sua temperatura inicial de degradação que é de 225 °C.

## CAPÍTULO 4 - OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE CELULOSE REGENERADA COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA

---

### 4.1. INTRODUÇÃO

A celulose é um dos polímeros de origem natural mais abundante na terra e pode ser utilizada em diversas aplicações na forma de fibras, filmes e materiais compostos para diversos usos industriais [5], [13][127]. Dentre essas formas, filmes de celulose regenerada têm sido estudados e apresentam vantagens como alta transmitância, flexibilidade, superfície lisa e baixo peso [15], [82]. Materiais derivados da celulose com condutividade elétrica melhorada, como os filmes de celulose regenerada, podem ser usados como elementos em dispositivos eletrônicos [128].

Os dispositivos eletrônicos atuais envolvem grande volume de polímeros sintetizados não degradáveis, vidros pouco flexíveis e de alta densidade, que contribuem para poluição ambiental e aceleram esgotamento dos recursos não renováveis [129], [130]. O uso da celulose de maneira ecológica, abundante e de baixo peso pode ser aplicada em dispositivos eletrônicos contribuindo para melhoramento desses dispositivos, principalmente nos quesitos ambientais.

A condutividade da celulose isolada pode ocorrer pela introdução física ou química de materiais condutores em sua estrutura. A inserção física ou química de materiais condutores em materiais celulósicos pode ser vantajoso para a criação de caminhos condutores para transferência de elétrons em matriz polimérica, devido à alta condutividade elétrica e razão de aspecto [125].

Os materiais condutores comuns utilizados para trazer condutividade para os filmes de celulose regenerada são os metais, óxidos inorgânicos, polímeros condutores e materiais de carbono. Desses materiais as nanopartículas metálicas como as de prata podem ser aplicadas em filmes de celulose regenerada devido sua excelente condutividade [16], [17], [131], [132]. Esses filmes condutivos podem ser candidatos promissores para a fabricação de componentes eletrônicos de alto valor agregado como sensores, transistores, células solares, supercapacitores, blindagem eletromagnética e outros elementos [4].

Neste capítulo, a condutividade de filmes de celulose regenerada a partir da celulose juta foi avaliada pela adição de nanopartículas de prata na fabricação dos filmes. A síntese das nanopartículas de prata foi realizada através da reação de nitrato de prata e borohidreto de sódio. As nanopartículas de prata foram incorporadas no procedimento fabricação dos filmes de celulose regenerada, dissolvidos em solução aquosa de NaOH e regenerados em água. As amostras foram caracterizadas por Espectroscopia de

Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), UV-Vis e por resistência de folha pelo método de Van der Pauw para avaliar a condutividade nos filmes.

## 4.2. REVISÃO DO CAPÍTULO

### 4.2.1. Resistência de Folha de Filmes Finos e o Método de Van der Pauw

A resistência de folha (expressa em unidades de ohms por quadrado ( $\Omega/\square$ )) é uma medida de resistência usada para caracterizar filmes finos, normalmente uniformes em toda sua espessura. As medidas de resistência de folha não variam com diminuição da escala dos filmes, podendo ser utilizada para comparar propriedades elétricas de dispositivos que são significativamente diferentes em tamanho. Além disso, essas medidas são comuns para caracterizar a uniformidade de recobrimentos condutores ou semicondutores [133].

A resistência de um condutor que possui uma geometria simples, como um paralelepípedo (Figura 4.1) pode ser dada pela Equação 4.1.

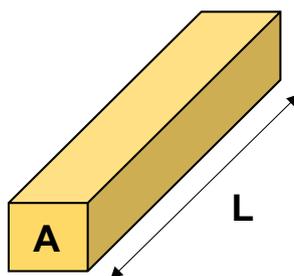


Figura 4.1 - Geometria de um condutor paralelepípedo simples.

$$R = \rho \frac{L}{A} = \rho \frac{L}{Wt} \quad (4.1)$$

Onde  $\rho$  é a resistividade,  $L$  o comprimento percorrido pela corrente,  $A$  é a área da seção transversal, que pode ser expressa por  $W$  que é a largura e  $t$  que é a espessura. Quando a amostra é um filme quadrado (Figura 4.3), possuindo espessura fina e uniforme,  $L = W$ .

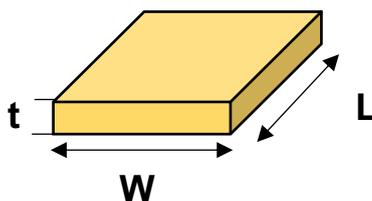


Figura 4.2 - Geometria de um filme condutor.

A resistência de folha ( $R_s$ ) pode ser dada então pela Equação 4.2:

$$R_s = \frac{\rho}{t} \quad [\Omega/\square] \quad (4.2)$$

A resistência de folha de filmes finos e uniformes pode ser medida usando a técnica de Van Der Pauw. Quando a resistência da folha é quadrada, conforme mostrado na Figura 4.3, a medida pode ser obtida mais facilmente com uma medição simples.

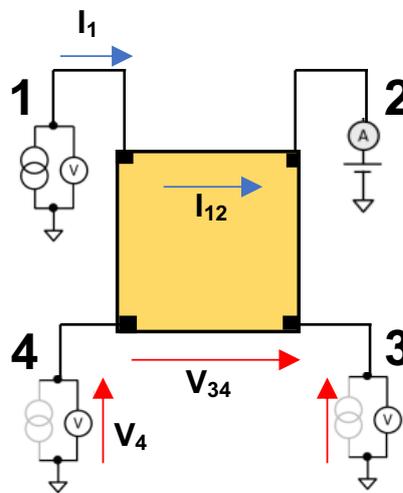


Figura 4.3 - Medição de resistência de folha por Van der Pauw Square.

A técnica de medição de Van der Pauw deve ser realizada em amostra plana, uniformemente espessa, sem orifícios isolados e com os contatos no perímetro das amostras e suficientemente pequena [134]. A resistência da folha ( $R_s$ ) pelo método de Van der Pauw pode então ser obtida utilizando a Equação 4.3:

$$R_s = \frac{\pi}{\ln(2)} R_{12,34} = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{V_{34}}{I_{12}} \quad (4.3)$$

Onde  $\frac{\pi}{\ln(2)}$  está relacionado ao fator de correção da amostra de filme fino obedecendo as medições nas quatro pontas dispostas linearmente, igualmente espaçadas e a corrente sendo injetada pelas duas pontas da extremidade e a queda de potencial sendo medidas nas pontas internas;  $V_{34}$  é a tensão medida entre os contatos 3 e 4 (diferença de potencial), ou dois blocos adjacentes;  $I_{12}$  é a corrente forçada entre os contatos 1 e 2, ou dois adjacentes.

A partir das medidas de resistência de folha e espessura dos filmes, é possível achar a resistividade ( $\rho$ ) e condutividade ( $\sigma$ ), que são características fundamentais, pois medem a capacidade de um material de conduzir corrente elétrica. De acordo com sua condutividade, os materiais podem ser categorizados como condutores, semicondutores e isolantes. A resistividade de folha de um filme pode ser calculada pela Equação 4.4:

$$\rho_s = R_s \cdot t \quad [\Omega \cdot \text{cm}] \quad (4.4)$$

Por fim, a resistividade mostra a relação inversamente proporcional da condutividade elétrica que pode ser calculada pela Equação 4.4:

$$\sigma_s = \frac{1}{\rho_s} \quad [\text{S/cm}] \quad (4.5)$$

#### 4.2.2. Polímeros Condutivos Derivados da Celulose Regenerada

Os dispositivos eletrônicos envolvem volume considerável de polímeros sintetizados não degradáveis, bem como vidros pouco flexíveis e de alta densidade, que causam poluição ambiental e aceleram o consumo dos recursos não renováveis [130]. O estudo e uso desses componentes advindo da celulose, torna-se interessante por suas características ecológica, abundante, renovável e de baixo peso [4].

Diversos estudos sobre substratos condutores à base de celulose e suas aplicações estão sendo realizados, em forma de nanofibras, papel e madeira. Os filmes de celulose regenerada dentro dessa área estão sendo estudados por apresentar vantagens como alta transmitância, flexibilidade, superfície lisa e baixo peso [82]. A Tabela 4.1 mostra algumas características de materiais condutores que podem ser introduzidos na estrutura de filmes de celulose regenerada.

Tabela 4.1 -Tipos de condutores, características e métodos de deposição em filmes de celulose regenerada [4].

Tipo de Conductor	Material	Método de deposição	Características do Filme
Metais	Prata, cobre e ouro e seus materiais de nanofios.	Redução <i>in situ</i> , crescimento de sementes <i>in situ</i> , método de co-precipitação, pulverização, imersão e tratamento de extrusão de pressão, pulverização de magnetron, crescimento de epitaxia por feixe molecular, deposição de laser pulsado e deposição de vapor químico.	Alta condutividade enquanto baixa transmitância

Óxidos inorgânicos	Dióxido de estanho (SnO <sub>2</sub> ), óxido de zinco (ZnO), dióxido de titânio (TiO <sub>2</sub> ), trióxido de gálio (Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), trióxido de índio (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).	<i>Spin-coating</i> , magnetron <i>sputtering</i> médio, tratamento de deposição de laser pulsado, método de evaporação a vácuo, método de eletrofação e método hidrotérmico.	Alta condutividade e transmitância sem flexibilidade
Polímeros condutores	Polianilina (PAN), polipirrol (PPY), politiofeno (PTH) e polietileno dioxitiofeno (PEDOT).	Polimerização <i>in-situ</i> , tratamento de revestimento por rotação, revestimento por pulverização e abordagens de filtração a vácuo.	Excelente flexibilidade, condutividade e transmitância relativamente baixas.
Materiais condutores de carbono	Grafeno, fulereno, nanotubos de carbono (CNTs), grafite e pontos quânticos de carbono.	Método de regeneração (mistura) <i>in-situ</i> , o tratamento de revestimento por imersão/ revestimento por gota e a operação de filtração a vácuo.	Condutividade e transmitância relativamente moderadas.

Nos filmes de celulose regenerada obtidos pelos processos de dissolução e regeneração da fibra celulósica controlados, a introdução razoável de materiais condutores pode ter alto desempenho mostrando alta condutividade, transmitância e flexibilidade [4]. Esses materiais podem funcionar como candidatos promissores para a fabricação de dispositivos eletrônicos de alto valor agregado. A Figura 4.1 mostra o esquema de possíveis aplicações de filmes de celulose regenerada.

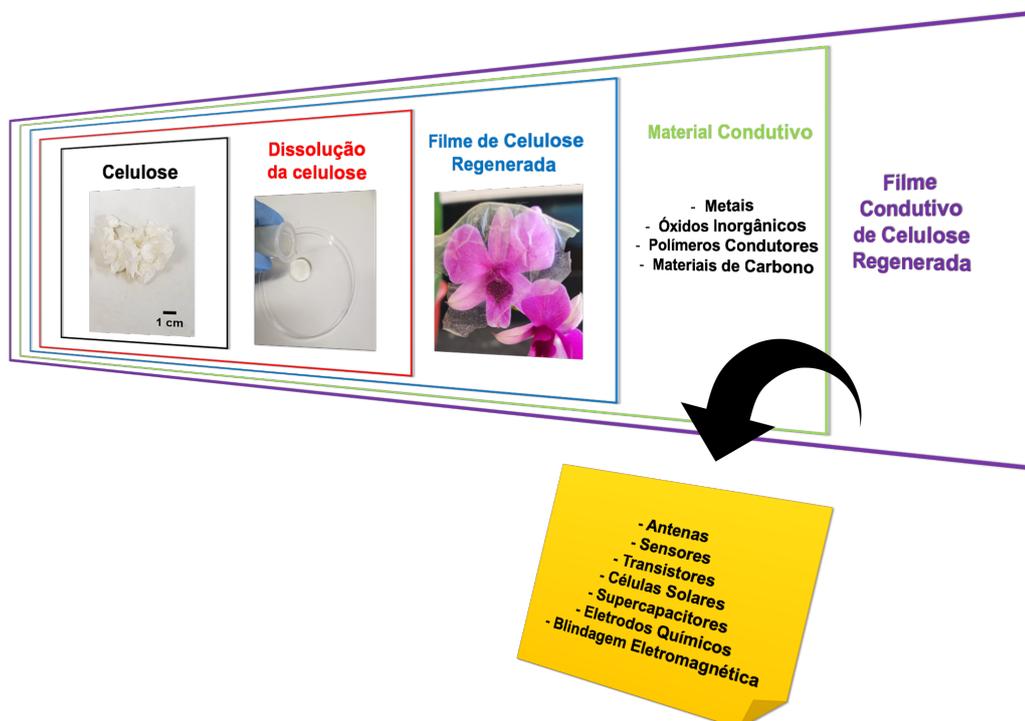


Figura 4.4 - Esquema de aplicação de filmes de celulose regenerada com incorporação de materiais condutores.

Em consulta à literatura recente, muitos trabalhos desenvolveram materiais com celulose condutiva. Em Zhao et al. (2017) [135] foi utilizado material de carbono na superfície dos filmes na montagem de um micro-supercapacitor planar (MSC). Já J. Li et al. (2018) [14]

depositou óxido de índio-estanho (ITO) sobre o filme por pulverização catódica de magnetron, que foi usado como um eletrodo para construir uma célula solar sensibilizada por corante (DSSC). Ma et al. (2019) [136] preparou um filme baseado em nanofios de prata (AgNW) com alta transmitância e flexibilidade, que foi usado com sucesso na construção de uma célula solar. Em X. Wang et al. (2020) [45] foi desenvolvido um sensor elétrico de deformação empregando com crescimento de poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) na superfície do filme. Em Kim et al. (2013) [137] foi construído um transistor baseado em um filme regenerado com nanotubo de carbono. Em Suresha et al. (2008) [138] foi desenvolvida uma antena retificada e transdutor interdigital em filme de celulose regenerada por meio da adoção de técnica de impressão por micro-transferência.

Com relação às propriedades condutivas, existem alguns valores que podemos adotar como referência para este trabalho. Filmes de celulose regeneradas foram estudados empregando 0,01% em massa nanofios de prata e apresentaram resistência de folha de  $2,4 \times 10^3 \Omega/\square$  e diminuição da transmitância [139]. Já Kim et al. (2013) [137] preparou o uma amostra de filme baseada em 15% em massa de ITO usando *spin-coating*, apresentando alta condutividade e transmitância (74%), com resistência de folha de  $2,5 \times 10^3 \Omega/\square$ . Nayak, Mahadeva, and Kim (2012) [140] exploraram um método de *spin-coating* baseado em PPy, que apresentou uma condutividade de 0,042 S/cm e transmitância de 30%. A Tabela 4.2 apresenta algumas características de trabalhos que empregaram materiais condutores em filmes de celulose regenerada.

Tabela 4.2 - Descrição comparativa de trabalhos da literatura com resultados similares aos encontrados nesse trabalho.

Informações	Descrição
<ul style="list-style-type: none"> <li>- <b>Autor:</b> Chen et al. (2015) [141]</li> <li>- <b>Solvente:</b> BmimCl</li> <li>- <b>Material Condutivo:</b> Grafite (GP), polipirrol (PPy)</li> <li>- <b>Método de deposição:</b> Mistura de dispersão in situ</li> </ul>	<p>A condutividade dos filmes compostos de celulose/grafite/polipirrol foi aumentada com o aumento do conteúdo de grafite, onde o filme com 0% em massa de grafite tinha uma condutividade de <math>8 \times 10^{-2}</math> S/cm, e que aumentou para 0,55 S/cm com 200% em massa de grafite.</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- <b>Autor:</b> Tian et al. (2017) [142]</li> <li>- <b>Solvente:</b> LiOH/ureia</li> <li>- <b>Material Condutivo:</b> Polianilina (Pani), AgNPs</li> <li>- <b>Método de deposição:</b> Eletrodeposição</li> </ul>	<p>O compósito de celulose regenerada com polianilina (CP) teve a condutividade de <math>3,45 \times 10^{-2}</math> S/cm. Para os compósitos de celulose regenerada/polianilina/Ag (CPAg) contendo 0,46% de Ag em massa, a condutividade foi de cerca de <math>4,59 \times 10^{-2}</math> S/cm. Quando o conteúdo de nanopartículas de Ag foi aumentado para 4,54% em massa, a condutividade foi aumentada para 0,94 S/cm.</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- <b>Autor:</b> S. Liu et al. (2014) [143]</li> <li>- <b>Solvente:</b> NaOH/ureia</li> <li>- <b>Material Condutivo:</b> Polianilina (PANI)</li> <li>- <b>Método de deposição:</b> Mistura de dispersão in situ</li> </ul>	<p>Para os filmes compósitos preparados a partir de monômero de anilina (PANI) a condutividade foi de cerca de <math>6,2 \times 10^{-4}</math> S/cm para um conteúdo de aproximadamente 15% em massa de PANI. Para o teor de PANI de 24,6% em massa a condutividade passou a ser de <math>6 \times 10^{-2}</math> S/cm.</p>

<ul style="list-style-type: none"> <li>- <b>Autor:</b> Huang et al. (2015) [144]</li> <li>- <b>Solvente:</b> NaOH/ureia</li> <li>- <b>Material Condutivo:</b> Nanotubos de carbono</li> <li>- <b>Método de deposição:</b> Mistura de dispersão in situ</li> </ul>	<p>Houve aumento da condutividade elétrica do filme para <math>5,6 \times 10^{-2}</math> S/cm com 5% em massa de nanotubo de carbono. Para 10% em massa, o filme de nanocompósito de celulose atingiu uma condutividade elétrica saturada de <math>7,2 \times 10^{-2}</math> S/cm.</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- <b>Autor:</b> Lee and Jeong (2015) [128]</li> <li>- <b>Solvente:</b> DMAc/LiCl</li> <li>- <b>Material Condutivo:</b> Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT)</li> <li>- <b>Método de deposição:</b> Mistura de dispersão in situ</li> </ul>	<p>Filmes compósitos com alto teor de nanotubo de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) acima de 3,0% em massa, houve aumento da condutividade da ordem de <math>10^{-3}</math> para <math>\sim 10^{-1}</math> S/cm com o aumento do teor de MWCNT de 3,0% para 10,0% em massa.</p>

#### 4.2.3. Nanopartículas de Prata (AgNP)

As nanopartículas metálicas têm sido estudadas em diversas aplicações como na microeletrônica, catálise, agente bactericida e outras, devido possuir propriedades ópticas, eletrônicas, magnéticas e catalíticas, [16], [17], [131], [132].

Diversos precursores podem ser utilizados para síntese de nanopartículas de prata (AgNP), como iodeto de prata (AgI), perclorato de prata ( $\text{AgClO}_4$ ), tetrafluorborato de prata ( $\text{AgBF}_4$ ), hexafluorofosfato de prata ( $\text{AgPF}_6$ ) e nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) [145], [146]. Dentre esses, o nitrato de prata favorece o controle da morfologia por meio da nucleação e crescimento das partículas, por possuir reação lenta e constante [147]. Na síntese de nanopartículas de prata pelo método químico, é necessário empregar reagentes que atuam como agentes redutores, promovendo a redução dos íons metálicos ao seu estado de oxidação zero [148].

Os principais reagentes empregados na síntese de nanopartícula de prata pela rota química são o citrato de sódio e o borohidreto de sódio [51], [149]–[151], que tornam estável o coloide por algumas semanas. Para fabricação das AgNP é adicionado o borohidreto de sódio em excesso em relação ao nitrato de prata, atuando como agente redutor dos íons de prata e estabilizar as nanopartículas formadas [152]. Para aumentar a estabilidade dessas AgNP, podem ser empregados estabilizantes que impedem a aglomeração das nanopartículas devido à forças de aproximação. Normalmente, os estabilizantes são polímeros como o poli(vinilpirrolidona), poli(vinil álcool) e carboximetil celulose sódica (PVP, PVA e CMC, respectivamente) [149]. A reação entre nitrato de prata e o borohidreto de sódio pode ser dada pela Equação 4.6 [153]:



Ocorrem dois processos principais na formação das AgNP, a nucleação das partículas, e o posterior crescimento dos núcleos formados, sendo que ambos podem coexistir. Esses processos determinam a morfologia das nanopartículas, tamanho e distribuição. O processo de nucleação acontece após a reação de redução entre o sal metálico e o agente redutor, iniciando-se a formação de aglomerados (clusters) de átomos metálicos, causada pelas colisões entre eles [154]. O tipo agente redutor em conjunto com a concentração, temperatura e velocidade de reação, influencia no diâmetro das nanopartículas. Na síntese é observado uma cor amarelada, característica da prata coloidal, que é resultado da absorção da radiação eletromagnética em ressonância com os plasmons de superfície, que são fileiras nanométricas de átomos de prata que transmitem uma quantidade enorme de luz na forma de pacotes de energia.

A caracterização das nanopartículas pode ser realizada por métodos que estudam a absorção de luz, pois nesse tipo de material ocorre de forma distinta em relação ao material com partículas maiores. Para caracterizar AgNP em soluções coloidais, pode ser avaliado sua curva de absorvância em uma faixa de comprimento de onda entre o ultravioleta e o visível [51], [149]. Um dos métodos mais utilizados para caracterizar AgNP é a espectroscopia UV-Visível (UV-Vis), na qual picos entre 380 e 450nm para o comprimento de onda indicam a formação de nanopartícula de prata esféricas [151], [153], [155], [156].

A espectroscopia UV-Vis em nanopartículas utiliza a luz com comprimento de onda na faixa de energias do visível (400-800 nm) e ultravioleta (300-400 nm)[157]–[161]. As AgNPs esféricas apresentam banda de absorção de Plasmon próxima a 400 nm, enquanto que as pentagonais possuem absorção em 540 nm e as prismas triangulares em 670 nm [155], [162].

As nanopartículas esféricas quando são irradiadas pela luz, sofrem o efeito de ressonância de plasma de superfície, onde a parte da luz visível é absorvida por haver oscilação coletiva de elétrons livre na superfície da nanopartícula [157], [158]. O tamanho e forma da nanopartícula influencia na banda de plasmon, apresentando variação na intensidade e desvio do seu comprimento de onda máximo [163]. AgNP com tamanhos menores apresentam um pico de absorção em comprimentos de ondas menores, e partículas maiores absorvem comprimentos de onda maiores. Quanto maior a homogeneidade do tamanho das nanopartículas, mais estreitas as curvas de absorção, enquanto para tamanhos dispersos, mais largas as curvas de absorção [164], [165]. A Tabela 4.3 mostra a relação entre os tamanhos das nanopartículas e o máximo comprimento de onda no qual ocorre o pico.

Tabela 4.3 - Relação do tamanho das nanopartículas de prata e comprimento de onda a partir da Espectroscopia UV-Vis [153], [156], [166].

Tamanho de partícula (nm)	Comprimento de onda (nm)
5 - 10	380 - 390
10 - 14	395 - 405
35 - 50	420 - 435
60 - 80	438 - 450

### 4.3. METODOLOGIA

A metodologia apresentada nesse capítulo está ilustrada na Figura 4.5 e será descrita detalhadamente nos próximos tópicos.

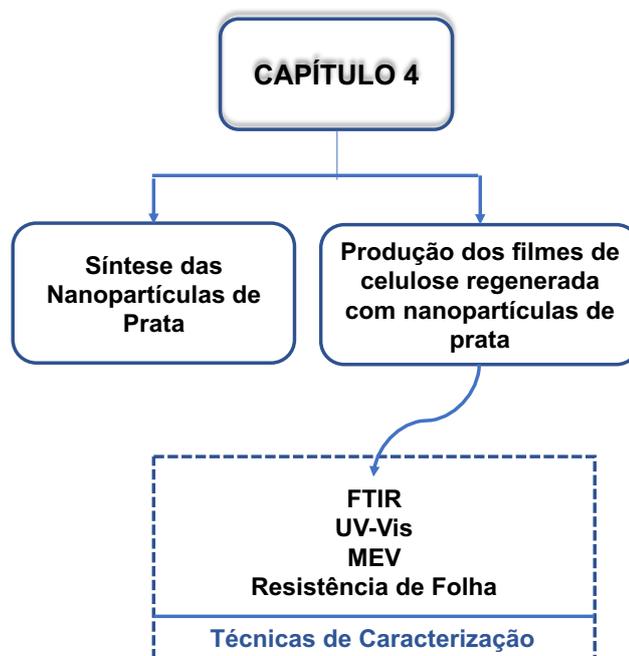


Figura 4.5 - Esquema da metodologia realizada no Capítulo 4.

#### 4.3.1. Materiais

As fibras celulósicas branqueadas de juta foram obtidas pelo processo de obtenção do capítulo 3. Todos os produtos químicos são de grau analítico e foram utilizados sem purificação adicional. O hidróxido de sódio (NaOH) com pureza de 97% da GREENTEC, nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) com pureza de 99,9% da Neon, carboximetilcelulose (CMC) da Sigma-Aldrich, borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) com pureza de 98% da Dinâmica.

#### 4.3.2. Síntese das Nanopartículas de Prata

A solução de nanopartículas de prata utilizada nesse trabalho foi fabricada em colaboração com o Laboratório de Nanotecnologia da Faculdade do Gama, UnB. Foram preparadas soluções de borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) e de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ).

Para a fabricação da solução de nanopartículas na concentração de 80 ppm, em um Erlenmeyer foram adicionados 375 mL de uma solução de  $6,0 \times 10^{-6}$  mol/L de borohidreto de sódio mantido abaixo de  $3^\circ\text{C}$ . A solução foi colocada em agitação magnética vigorosa e com o auxílio de uma bureta foi adicionado, gota a gota, de maneira uniforme, 125 mL de uma solução  $3,0 \times 10^{-6}$  mol/L de nitrato de prata, durante aproximadamente 4 min e com taxa de adição de 1 gota/s (Figura 4.6). A solução resultante, de cor característica amarelada foi estabilizada com 0,5 g de carboximetilcelulose de sódio (CMC) a fim de evitar aglomeração das nanopartículas de prata.



Figura 4.6 - Procedimento de fabricação das nanopartículas de prata.

#### 4.3.3. Produção dos Filmes de Celulose Regenerada contendo Nanopartículas de Prata

Para a produção dos filmes, a celulose branqueada foi moída em um moinho analítico Quimis Q298A automático (120–17.000 rpm) por 30 segundos. Para cada amostra de filme, uma solução de 50 mL de 8% de NaOH (m/v) foi preparada para dissolver 1,1 g de celulose branqueada moída e seca. A parte aquosa da solução foi composta por água destilada e a solução de nanopartículas de prata. Dessa maneira, as nanopartículas de prata foram incorporadas ao processo de dissolução da celulose.

Assumindo a concentração de 80 ppm da solução aquosa de nanopartículas de prata, a mesma foi incorporada como porção aquosa da solução de NaOH de acordo com os teores em peso das nanopartículas em relação à celulose branqueada, descritos na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Composição dos Filmes de Celulose Regenerada.

Composição aquosa da solução de 50 mL de 8% de NaOH (m/v)		Concentração em massa de nanopartículas de prata (AgNP) (%)	Nomenclatura dos Filmes de Celulose Regenerada (CR)
Volume de solução de nanopartículas (mL)	Volume de água destilada (mL)		
-	50	0,000	CR - Sem AgNP
10	40	0,070	CR - 0,070% AgNP
20	30	0,145	CR - 0,145% AgNP
40	10	0,290	CR - 0,290% AgNP

A Figura 4.7 mostra o aspecto das soluções contendo NaOH e AgNP utilizadas para dissolver a celulose.

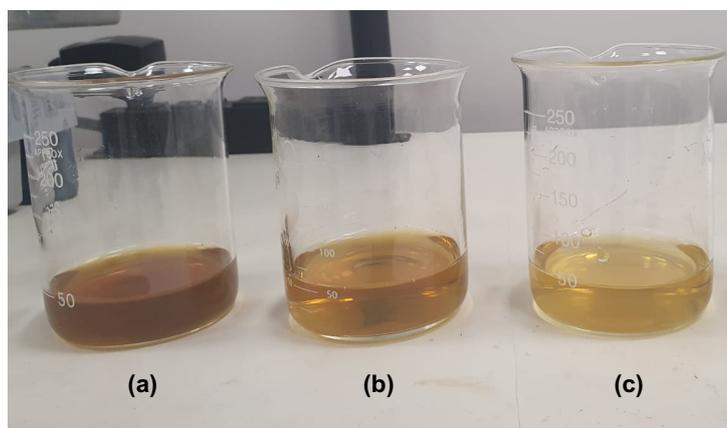


Figura 4.7 - Soluções contendo NaOH e nanopartículas de prata para obtenção dos filmes: (a) CR - 0,290% AgNP; (b) CR - 0,145% AgNP; (c) CR - 0,070% AgNP.

Os solventes com os respectivos teores de nanopartículas de prata foram armazenados resfriados a  $-12^{\circ}\text{C}$  por 18 h. Após, para cada amostra, 1,1 g de celulose moída foi dissolvida em temperatura ambiente sob agitação vigorosa de 3000 rpm por 7 min (Figura 4.8a). A solução de celulose foi centrifugada a 4000 rpm por 10 min, a fim de excluir a parte não dissolvida e realizar a desgaseificação. Após, 7 mL da solução de celulose foi vertida sobre uma placa de petri de polipropileno com diâmetro de 85 mm. As amostras foram pré-secas ao ar em temperatura ambiente por 18 h e após regeneradas e lavadas com água destilada até pH 7 da água de lavagem. O filme foi seco em temperatura ambiente por 48 h.

As Figuras 4.8b e 4.8c mostram o processo de coagulação da amostra e o aspecto após a coagulação antes de realizar a secagem.

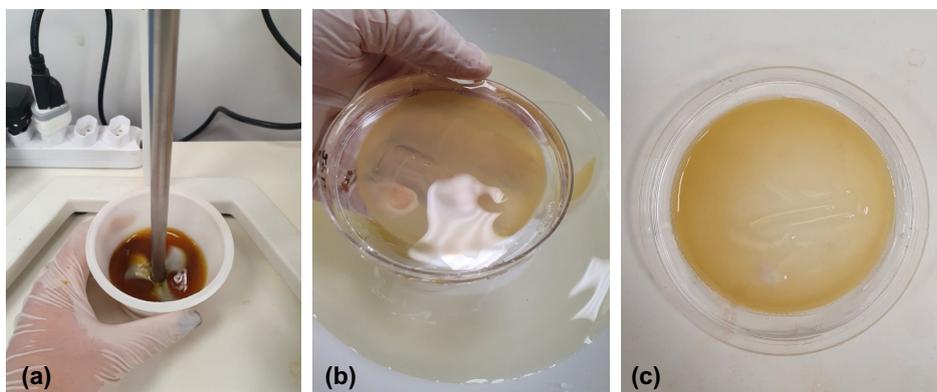


Figura 4.8 – Obtenção dos filmes regenerados com nanopartículas de prata: (a) Processo de dissolução da celulose para amostra CR - 0,290% AgNP; (b) Procedimento de coagulação do filme CR – 0,145% AgNP; (c) Filme CR – 0,145% AgNP após coagulação.

#### 4.3.4. Caracterização dos Filmes por Espectroscopia de UV-Vis

Os espectros de UV-Vis dos filmes de celulose regenerada e com nanopartículas de prata (AgNP) foram analisados entre os comprimentos de onda de 200 a 800 nm. As amostras dos filmes foram analisadas em suporte para amostras sólidas. A confirmação da presença da banda plasmônica característica de AgNP se dá em torno de 400 nm. Para calcular a transmitância dos valores de máxima absorbância das amostras foi utilizada a Equação 4.7:

$$T(\%) = 10^{(2-A)} \quad (4.7)$$

Onde T (%) é a transmitância e A é a absorbância (u.a).

#### 4.3.5. Caracterização das Amostras por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR do filme de celulose regenerada e dos filmes de celulose regenerada com nanopartículas de prata foram obtidos usando um Espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (NICOLET IS10 da Thermo Scientific) com o acessório de transmitância. Cada espectro foi registrado na faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  com 64 varreduras.

#### **4.3.6. Caracterização das Amostras por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Os filmes de celulose regenerada e com as nanopartículas de prata foram metalizados com ouro e analisados utilizando um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo JSM-7001F, disponível no Departamento de Biologia – Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura da UnB, com uma tensão de aceleração de 5 kV e aumentos de 200x, 1000x e 5000x.

#### **4.3.7. Resistência de Folha das Amostras pelo Método de Vander Pauw**

As medidas de resistência de folha dos filmes de celulose regenerada e com nanopartículas de prata foram realizadas pelo método de Van der Pauw por meio da medida de resistividade de quatro pontos utilizando o equipamento B1500A Semiconductor Device Analyzer da Agilent. A técnica consiste em aplicar uma corrente gradualmente crescente em quatro pontos localizados nas bordas dos filmes quadrados. O método fornece o gráfico de resistência da folha de filme ( $\Omega/\square$ ) e a variação de voltagem ( $\Delta V$ ) gerada em função da corrente elétrica ( $i$ ) aplicada ao material. As amostras foram submetidas à análise de 100  $\mu A$  até 1 mA com passo de 10  $\mu A$ , até o limite de 1 v.

### **4.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **4.4.1. Análise dos Filmes por Espectroscopia de UV-Vis**

A Figura 4.9 mostra os espectros de absorção no UV-Vis das amostras de filmes e a Tabela 4.5 mostra os valores máximos de absorbância, transmitância e os respectivos comprimentos de onda para cada amostra de filme.

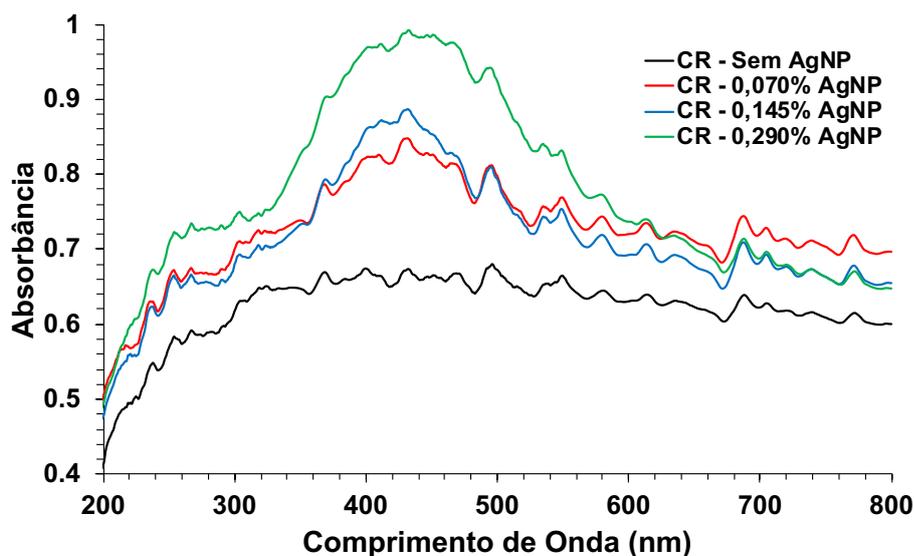


Figura 4.9 - Espectro UV-Vis dos filmes de celulose regenerada com e sem nanopartículas de prata.

Tabela 4.5 - Dados de absorvância, transmitância e comprimento de onda para as amostras de filme contendo ou não AgNP.

Amostra	Comprimento de Onda (nm)	Máx. Absorbância (u. a.)	Transmitância (%)
CR - Sem AgNP	496	0,68	20,92
CR - 0,070% AgNP	432	0,85	14,21
CR - 0,145% AgNP	432	0,89	12,96
CR - 0,290% AgNP	433	0,99	10,17

A transmitância é dependente da quantidade de luz transmitida através da estrutura do filme de celulose. Há diminuição da transmitância à medida que a luz tem dificuldade em transmitir através da amostra [167]. A transmitância do filme pode aumentar devido à diminuição da área cristalina resultante do aumento da solubilidade e diminuição do peso molecular da celulose [168]. Solventes alcalinos podem afetar o tamanho de poros dos filmes de celulose regenerada, afetando a transparência do filme formado [169]. A absorvância da amostra CR-000AgNP é apresentada na em toda faixa de comprimento de onda entre 200 e 800 nm. É visto pela Tabela 4.5 que o máximo de absorvância ocorre em 496 nm com uma transmitância de 20,92 %.

Padzil et al. (2015) [169] obteve valores de transmitância para filmes de celulose regenerada de kenaf dissolvida em meio alcalino de NaOH/uréia próximo a 30%, enquanto para filmes com tratamentos adicionais de hidrólise nas fibras, transmitâncias próximas a 80%. X. Zhang et al. (2018) [170] obteve filmes de celulose regenerada dissolvida com brometo de lítio (LiBr) com diferentes concentrações de solvente e tempos de dissolução,

obtendo transmitâncias desde 10% até 80%, onde os filmes com maiores tempo dissolução e maiores concentrações de LiBr obtiveram maiores valores.

Foi observado a presença de banda de absorção próxima a 432-433 nm para as amostras que contém AgNP, indicando assim a presença desse componente nas amostras, condizente com o comprimento de onda achado na solução de AgNP utilizada para fabricação dos filmes. Nessas amostras o máximo de absorbância nessa faixa de comprimento de onda está relacionado ao pico característico dessas nanopartículas metálicas na forma esférica [157], [171].

As amostras mostram comprimento de onda iguais ou próximos indicando que as AgNP utilizadas possuem tamanhos regulares. Outros picos de absorbância relativos as AgNP não foram observados espalhados sobre o espectro visível, mostrado que não há formação de aglomerados com novos formatos de AgNP [162].

Segundo a lei de Beer-Lambert a absorbância é proporcional linearmente a concentração, portanto as amostras com concentrações maiores de AgNP possuem maiores valores de absorção e conseqüente diminuição da transmitância (%) [172]. Há aumento na intensidade de absorção das bandas das amostras que contém AgNP em função do aumento da concentração de dessas nanopartículas, podendo correlacionar esse aumento com a mudança da coloração das amostras também, como visto na Figura 4.10. Com o aumento da concentração de AgNP, houve escurecimento das amostras de filme de celulose regenerada.

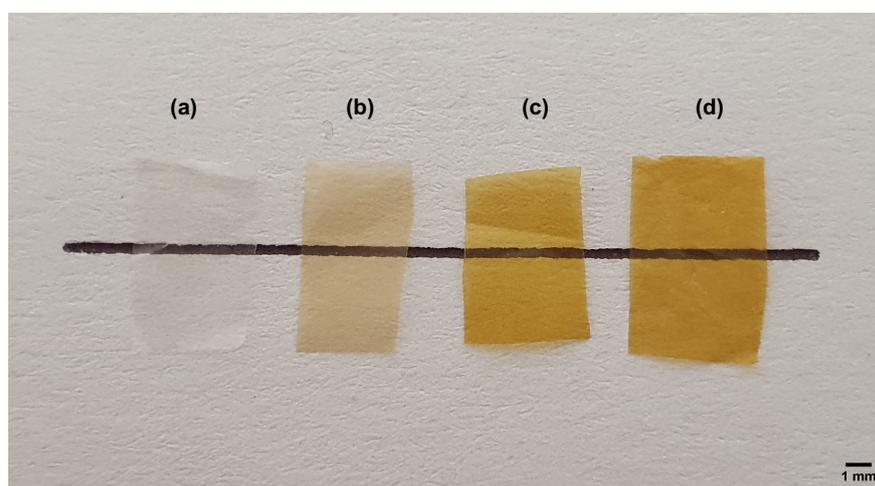


Figura 4.10 – Amostras dos filmes de celulose regenerada: (a) CR - Sem AgNP; (b) CR – 0,070% AgNP; (c) CR – 145% AgNP; (d) CR – 0,290% AgNP.

#### 4.4.2. Análise dos Filmes por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR do filme de celulose regenerada e com nanopartículas de prata estão representados na Figura 4.11. As bandas apresentadas para as amostras das fibras

são características e relacionadas às vibrações de alongamento e flexão de grupos químicos característicos de compostos de fibras celulósicas [3].

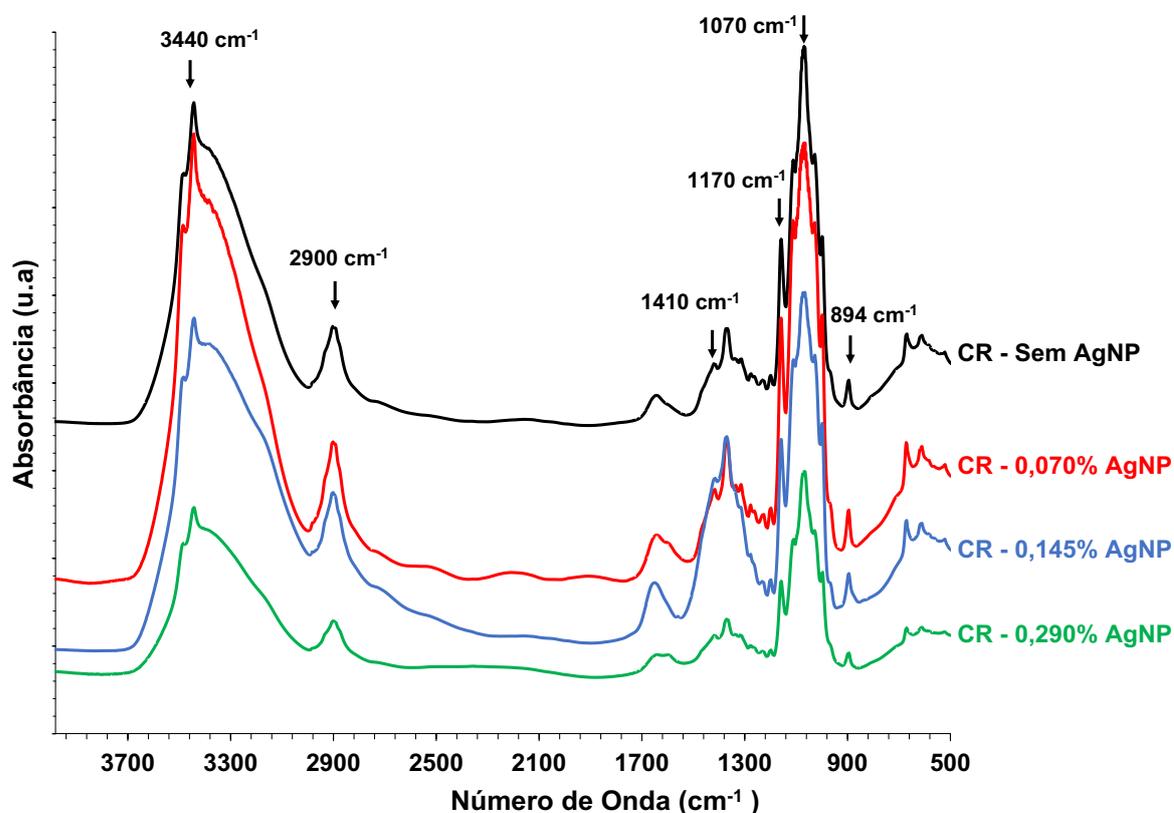


Figura 4.11 - Espectros de FTIR dos filmes de celulose regenerada com nanopartículas de prata.

As bandas em torno de  $3440\text{ cm}^{-1}$  mostraram absorção de alongamento de O-H ligada a hidrogênio, indicando a presença de conteúdo de celulose. Em torno de  $2900\text{ cm}^{-1}$ , há uma banda ao estiramento do grupo funcional C-H [65], [67].

Há um deslocamento do estiramento C=O de  $1636\text{ cm}^{-1}$  para  $1642\text{ cm}^{-1}$ , que pode ter ocorrido devido à interação entre as nanopartículas de prata e o grupo carbonila, sugerindo uma coordenação entre ambos [173], [174]. A banda de absorção em torno de  $1410\text{ cm}^{-1}$  está associada à flexão simétrica de  $\text{CH}_2$  presente na celulose, sugerindo correspondência com o polimorfo de celulose II devido à rotação isomérica no hidroxil [118].

Há um dobleto em  $1333\text{-}1311\text{ cm}^{-1}$  e uma banda em  $1365\text{ cm}^{-1}$ , correspondentes ao dobramento angular das ligações COH e HCC, normalmente típicos da celulose cristalina [120]. Os picos entre  $997\text{ e }1200\text{ cm}^{-1}$  são característicos da celulose [119]. Os picos observados nos espectros em  $1170\text{ cm}^{-1}$ ,  $1040\text{-}1070\text{ cm}^{-1}$  e  $894\text{ cm}^{-1}$  estão associados ao alongamento das vibrações C-O e deformação C-H do anel de celulose da pirose esquelética [3], [71].

Em  $997\text{ cm}^{-1}$  há um pico de estiramento de CO. Não foram identificadas ligações químicas entre celulose e NaOH a partir do FTIR. Um pico relativo às ligações  $\beta$ -glicosídicas é observado em torno de  $894\text{ cm}^{-1}$  [121].

#### 4.4.3. Análise dos Filmes por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 4.12 mostra as micrografias das amostras dos filmes de celulose regenerada e com as nanopartículas de prata.

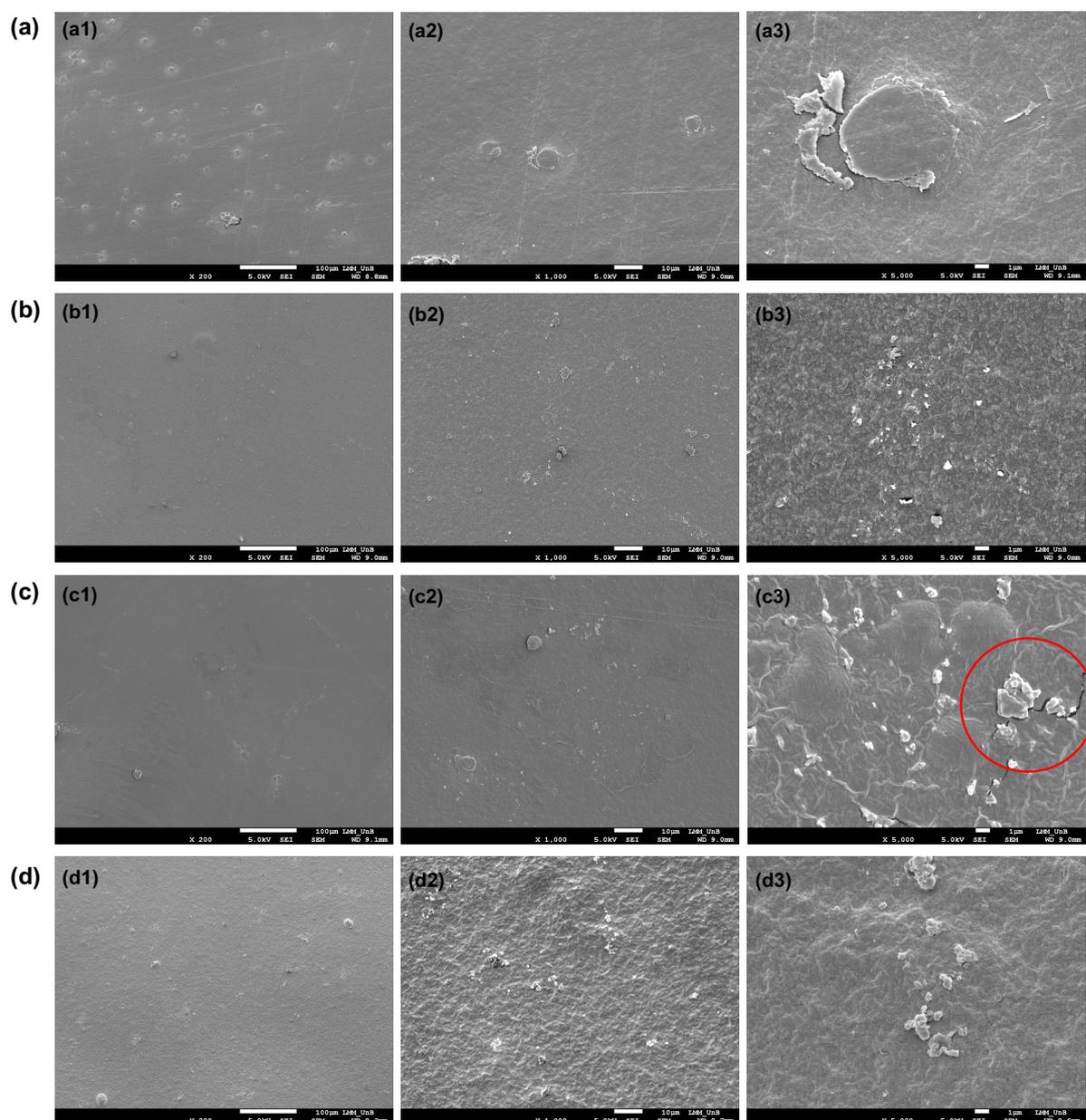


Figura 4.12 - Micrografias dos filmes: (a) CR – Sem AgNP, (b) CR – 0,070% AgNP, (c) CR – 0,145% e (d) CR – 0,290% AgNP; com aumento de 200X para (a1), (b1), (c1) e (d1), 1000X para (a2), (b2), (c2) e (d2) e 5000X para (a3), (b3), (c3) e (d3).

A diferença em superfícies de filmes de celulose regenerada podem variar por uma série de fatores como o peso molecular da celulose utilizada, o tipo de meio solvente e banho coagulante, interferindo na qualidade do filme quanto a reorganização das cadeias poliméricas [96], [97]. Na superfície de todas as amostras é visto a presença de aglomerados, possivelmente proveniente da não dissolução completa da fibra no sistema solvente de NaOH [175], porém as observações indicaram que os aglomerados granulares nos filmes tornaram-se menores com o aumento do teor de nanopartículas. Uma morfologia mais homogênea, sem a presença de aglomerados indica aumento no grau de orientação molecular dos filmes obtido pelo processo regenerado [176].

A difusão do coagulante (água) ocorre de maneira a remover o solvente da solução de celulose, levando à separação de fases. Com o contato da água como banho coagulante, por causa do efeito de exclusão do solvente polar, os componentes hidrofóbicos da celulose se juntam um no outro para formar folhas agregadas (matriz de celulose) para reduzir a área de superfície apolar ajustando a estrutura, então ocorre aderência das matrizes de celulose umas às outras por meio de interações de hidrogênio para formar o filme regenerado [58], [177], [178]. As superfícies dos filmes de celulose regenerada exibiam estruturas homogêneas e densas com morfologia típica, indicando que houve a dissolução da celulose branqueada no sistema aquoso de NaOH.

A difusão relativamente lenta do coagulante pode resultar na nucleação e crescimento da fase pobre em celulose, responsável pela formação de uma estrutura vista na Figura 4.12c3, com característica trincada [179]. Essas características podem ser prejudiciais à transparência do filme, porém pode ser usada como cavidades de microrreação para produzir materiais compósitos de celulose por meio de síntese *in situ* para formar compósitos híbridos [118].

Com o aumento do teor de nanopartículas foi observado aumento na rugosidade das amostras. A rugosidade dos filmes de celulose pode aumentar na presença de componentes como a carboximetilcelulose (CMC), que foi utilizado para estabilizar a solução de nanopartículas prata [13]. Portanto, com o aumento do teor de nanopartículas de prata, há aumento do conteúdo de solução e consequente CMC, o que acarreta o aumento da rugosidade dos filmes.

#### **4.4.4. Análise de Resistência de Folha dos Filmes pelo Método de Van der Pauw**

Os gráficos das medidas de resistência de folha dos filmes de celulose regenerada e com nanopartículas de prata realizadas pelo método de Van der Pauw estão representados na Figura 4.13. O gráfico fornece a resistência da folha de filme ( $\Omega/\square$ ) e a diferença de

potencial (DeltaV) gerada em função da corrente elétrica (i) aplicada ao material. A resistência de folha tomada para cada amostra é o valor do pico mais alto da curva R-folha.

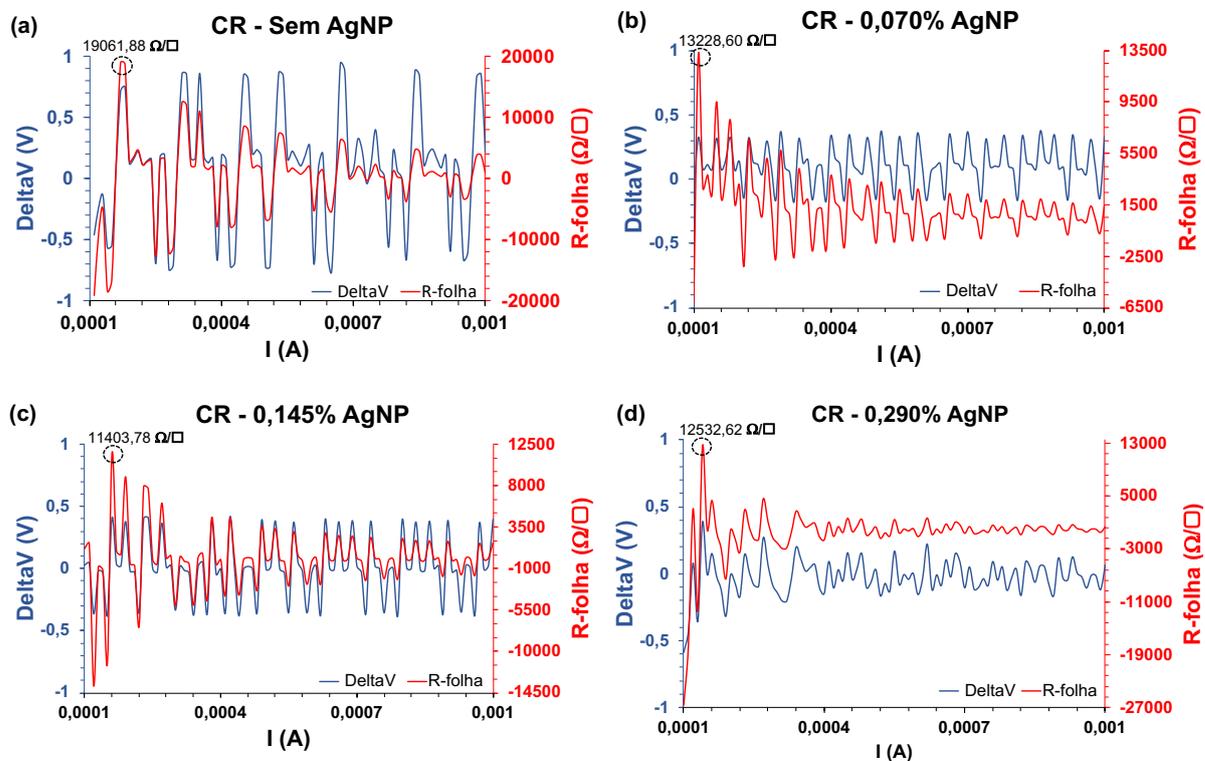


Figura 4.13 - Gráficos de resistência de folha das amostras de filme de celulose regenerada: (a) CR - Sem AgNP, (b) CR - 0,070% AgNP, (c) CR - 0,145% AgNP e (d) CR – 0,290% AgNP.

As curvas geradas pelos gráficos possuem características semelhantes para todas as amostras. A curva de DeltaV é utilizada no cálculo para calcular a resistência de folha das amostras de acordo com a Equação 4.4, onde essa diferença de potencial dada na análise pela corrente aplicada no sistema, deriva a curva de resistência de folha da amostra, da qual o valor pode ser obtido pelo ponto mais alto do gráfico [180], [181].

A Tabela 4.6 mostra os valores de resistência de folha tomados a partir dos gráficos da Figura 4.13, os valores correspondentes a DeltaV e I nesse ponto, a espessura média medida para cada amostra, os valores dos cálculos de resistividade e condutividade das amostras.

Tabela 4.6 - Dados de DeltaV, I, resistência de folha, espessura média e valores dos cálculos de resistividade e condutividade das amostras.

Amostra	DeltaV (V)	I (mA)	Resistência de folha ( $\Omega/\square$ )	Espessura média (cm)	Resistividade ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Condutividade (S/cm)
CR - Sem AgNP	0,72	0,17	19061,88	$1,60 \times 10^{-5}$	30,50	$3,28 \times 10^{-2}$
CR - 0,070% AgNP	0,32	0,11	13228,60	$1,70 \times 10^{-5}$	22,50	$4,45 \times 10^{-2}$
CR - 0,145% AgNP	0,40	0,16	11403,78	$1,80 \times 10^{-5}$	20,50	$4,87 \times 10^{-2}$
CR - 0,290% AgNP	0,39	0,14	12532,62	$1,50 \times 10^{-5}$	18,80	$5,32 \times 10^{-2}$

A diferença de potencial DeltaV ocorre quando surge um movimento ordenado de cargas que é a corrente elétrica. Os valores da tabela mostram que há movimento de corrente nas amostras analisadas, dando origem a uma diferença de potencial proporcional [182]. Quanto maior o valor da corrente medida no ponto de resistência de folha, maior foi o valor de DeltaV. A resistência de folha de todas as amostras foi medida em valores de I (corrente) próximos, entre 0,00011 e 0,00017 A. Os valores da Tabela 4.6 mostram que a espessura dos filmes são consideravelmente finas e possuem valores aproximados entre as amostras. A resistividade das amostras diminui com o aumento do teor de AgNP, assim como a condutividade aumenta.

As nanopartículas de prata (AgNP) foram depositadas depositado em celulose regenerada com a expectativa de que as redes AgNP atuem como uma via de elétrons condutiva. As variações de concentração de AgNP nesse trabalho foram baixas, a fim de avaliar o comportamento condutivo e de transmissão de luz da celulose regenerada com baixas concentrações. Os gráficos obtidos na análise possibilitaram obter os valores de resistividade e condutividade das amostras. Da amostra CR - Sem AgNP houve aumento de 35,7%, 48,5% e 63,7% da condutividade para as amostras CR - 0,070% AgNP, CR - 0,145% AgNP e CR - 0,290% AgNP, respectivamente.

Materiais condutivos a partir da celulose regenerada com condutividade da ordem de grandeza encontradas para as amostras dos filmes de celulose regenerada com AgNP nesse trabalho ( $10^{-2}$  S/cm), podem ser eficazes em aplicações como blindagem de interferência eletromagnética, possuindo potenciais aplicações em eletrônica, evasão de radar e aeroespacial [128], [141], além de aplicações como eletrodos flexíveis [142], filmes de celulose antiestáticos com baixo custo [144], blindagem de interferência eletromagnética (EMI) e dispositivos de aquecimento elétrico [128].

Trabalhos que usam como material condutores a base de nanotubo de carbono e polianilina foi visto um emprego maior de concentração desses materiais para encontrar condutividades da mesma ordem de grandeza das encontradas nesse trabalho com teores

menores de AgNP [128], [143], [144]. O carregamento AgNP teve uma influência positiva na condutividade elétrica das amostras. Foi visto que mesmo com teores de AgNP relativamente baixos, as amostras do trabalho mostraram desenvolvimento condutivo abrindo possibilidades para estudo em diversas aplicações. Tian et al. (2017) [142] verifica que com 0,46% em peso AgNP obteve valores de condutividade próximos ao achado nesse trabalho para a amostra com 0,145% de AgNP. Um aumento da ordem de grandeza do teor de concentração de AgNP em Tian et al. (2017) [142] trouxe um aumento significativo de condutividade da amostra, portanto um aumento da concentração de AgNP utilizando a metodologia desse trabalho pode gerar melhores condutividades que podem aumentar as possibilidades de aplicação desses materiais.

A Figura 4.14 mostra o gráfico de dispersão de condutividade das amostras e transmitância em relação a concentração de AgNP.

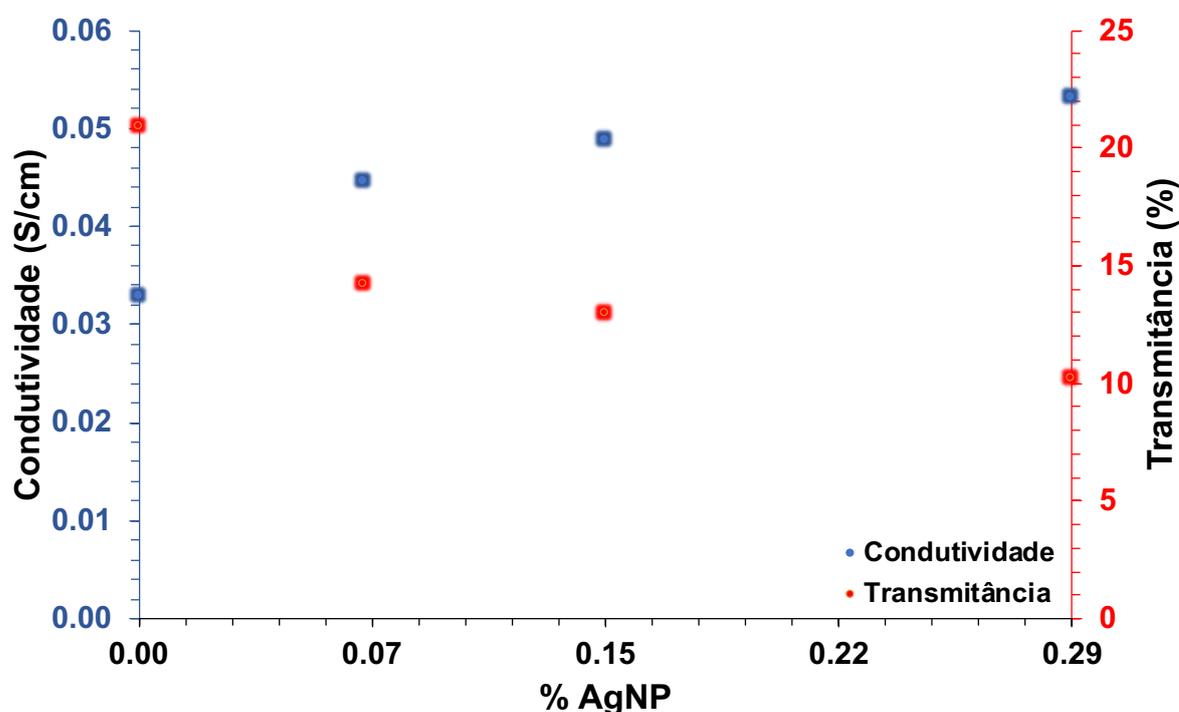


Figura 4.14 - Gráfico de dispersão de condutividade das amostras e transmitância em relação a concentração de AgNP.

O aumento da concentração de AgNP é favorável para o melhoramento da condutividade, porém às custas da perda de transparência. A Figura 4.14 mostra que aumentando o AgNP de 0,070% para 0,290%, houve aumento da condutividade, mas com uma diminuição da transmitância. O efeito de espalhamento na luz iniciado pelo AgNP não conduz à melhoria do desempenho de transmissão de luz dos filmes [136].

#### 4.5. CONCLUSÃO

O filme de celulose regenerada é um material promissor para substituir materiais sintéticos, valorizando a celulose abundante e de baixo custo, assim como contribuir para diminuição da poluição ambiental. O NaOH utilizado para dissolver a celulose em meio aquoso e o banho coagulante em água são procedimentos simples que desempenharam a função descrita sem dispor de reagentes de alto custo.

As nanopartículas de prata fabricadas e o procedimento de fabricação dos filmes possibilitou a interação entre esses componentes. O aumento da concentração de AgNP é favorável para aumento da condutividade, porém houve diminuição da transmitância dos filmes. A transmitância dos filmes foi baixa em relação aos materiais desse tipo, provavelmente devido aos processos de dissolução e regeneração da celulose, que necessitam de maior estudo para avaliar esses fatores.

Houve aumento de 63,7% na condutividade para o filme com 0,290% de nanopartículas de prata. A condutividade dos filmes ocorreu na faixa  $10^{-2}$  S/cm, apresentando perspectiva promissora para aplicação principalmente como blindagem de interferência eletromagnética e materiais antiestéticos.

#### SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos pelas análises realizadas forneceram informações essenciais para obtenção de polpa celulósica de juta, produção de filmes regenerados com introdução de nanopartículas de prata para propiciar aumento da condutividade dos filmes. No entanto, para um estudo ainda mais aprofundado da aplicação do filme de celulose regenerada contendo materiais condutores, procedimentos da lista a seguir são recomendados:

- Estudo de melhoramento das propriedades químicas/físicas da celulose através da combinação de outros fatores ou métodos de extração ou avaliar o uso de celulose comercial;
- Estudar o uso de outros solventes e banhos coagulantes para o procedimento de fabricação dos filmes de celulose regenerada com condições físicas melhoradas, como a transmitância;
- Estudar aumento da concentração de nanopartículas de prata nos filmes ou o uso de nanofios de prata, ou a combinação de nanofios e nanopartículas de prata;
- Estudar e realizar a aplicação dos filmes como materiais que permitem a aplicação da faixa de condutividade obtida.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D. Dai, M. Fan, and P. Collins, "Fabrication of nanocelluloses from hemp fibers and their application for the reinforcement of hemp fibers," *Ind. Crops Prod.*, vol. 44, pp. 192–199, 2013, doi: 10.1016/j.indcrop.2012.11.010.
- [2] C. Zhang *et al.*, "Chemically functionalized cellulose nanofibrils-based gear-like triboelectric nanogenerator for energy harvesting and sensing," *Nano Energy*, 2019, doi: 10.1016/j.nanoen.2019.104126.
- [3] G. Mondragon *et al.*, "A common strategy to extracting cellulose nanoentities from different plants," *Ind. Crops Prod.*, vol. 55, pp. 140–148, 2014, doi: 10.1016/j.indcrop.2014.02.014.
- [4] X. Liu *et al.*, "Conductive Regenerated Cellulose Film and Its Electronic Devices – A Review," *Carbohydrate Polymers*. 2020, doi: 10.1016/j.carbpol.2020.116969.
- [5] H. P. S. Abdul Khalil, A. H. Bhat, and A. F. Ireana Yusra, "Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review," *Carbohydrate Polymers*. 2012, doi: 10.1016/j.carbpol.2011.08.078.
- [6] U. H. Erdoğan, Y. Seki, G. Aydoğdu, B. Kutlu, and A. Akşit, "Effect of Different Surface Treatments on the Properties of Jute," *J. Nat. Fibers*, vol. 13, no. 2, pp. 158–171, 2016, doi: 10.1080/15440478.2014.1002149.
- [7] K. O. Reddy, C. U. Maheswari, M. S. Dhlamini, and V. P. Kommula, "Exploration on the characteristics of cellulose microfibrils from Palmyra palm fruits," *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, vol. 21, no. 4, pp. 286–295, 2016, doi: 10.1080/1023666X.2016.1147799.
- [8] D. Klemm, B. Heublein, H. P. Fink, and A. Bohn, "Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 44, no. 22, pp. 3358–3393, 2005, doi: 10.1002/anie.200460587.
- [9] A. N. Frone, D. M. Panaitescu, and D. Donescu, "Some aspects concerning the isolation of cellulose micro- and nano-fibrils," *UPB Sci. Bull. Ser. B Chem. Mater. Sci.*, vol. 73, no. 2, pp. 133–152, 2011.
- [10] M. Asim, M. Jawaid, K. Abdan, and M. R. Ishak, "Effect of Alkali and Silane Treatments on Mechanical and Fibre-matrix Bond Strength of Kenaf and Pineapple Leaf Fibres," *J. Bionic Eng.*, vol. 13, no. 3, pp. 426–435, 2016, doi: 10.1016/S1672-6529(16)60315-3.
- [11] A. Komuraiah, N. S. Kumar, and B. D. Prasad, "Chemical Composition of Natural Fibers and its Influence on their Mechanical Properties," *Mech. Compos. Mater.*, vol. 50, no. 3, pp. 359–376, 2014, doi: 10.1007/s11029-014-9422-2.
- [12] S. M. Rangappa and S. Siengchin, "Natural Fibers as Perspective Materials," *KMUTNB Int. J. Appl. Sci. Technol.*, vol. 11, no. 4, p. 2018, 2018, doi: 10.14416/j.ijast.2018.09.001.

- [13] J. Pang, X. Liu, X. Zhang, Y. Wu, and R. Sun, "Fabrication of cellulose film with enhanced mechanical properties in ionic liquid 1-allyl-3-methylimidazolium chloride (AmimCl)," *Materials (Basel)*, 2013, doi: 10.3390/ma6041270.
- [14] J. Li *et al.*, "Conductive regenerated cellulose film as counter electrode for efficient dye-sensitized solar cells," *Cellulose*, 2018, doi: 10.1007/s10570-018-1913-1.
- [15] T. Tao *et al.*, "Flexible and conductive cellulose substrate by layered growth of silver nanowires and indium-doped tin oxide," *BioResources*, 2020, doi: 10.15376/biores.15.3.4699-4710.
- [16] H. L. Gao, X. W. Zhang, Z. G. Yin, S. G. Zhang, J. H. Meng, and X. Liu, "Efficiency enhancement of polymer solar cells by localized surface plasmon of Au nanoparticles," *J. Appl. Phys.*, 2013, doi: 10.1063/1.4827181.
- [17] D. I. Tee, M. Mariatti, A. Azizan, C. H. See, and K. F. Chong, "Effect of silane-based coupling agent on the properties of silver nanoparticles filled epoxy composites," *Compos. Sci. Technol.*, 2007, doi: 10.1016/j.compscitech.2006.12.007.
- [18] A. I. S. Brígida, V. M. A. Calado, L. R. B. Gonçalves, and M. A. Z. Coelho, "Effect of chemical treatments on properties of green coconut fiber," *Carbohydr. Polym.*, vol. 79, no. 4, pp. 832–838, 2010, doi: 10.1016/j.carbpol.2009.10.005.
- [19] E. Hägglund, B. Lindberg, J. McPherson, L. G. Sillén, and B. Thorell, "Dimethylsulphoxide, a Solvent for Hemicelluloses.," *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 10, pp. 1160–1164, 1956, doi: 10.3891/acta.chem.scand.10-1160.
- [20] R. Janzon, B. Saake, and J. Puls, "Upgrading of paper-grade pulps to dissolving pulps by nitren extraction: Properties of nitren extracted xylans in comparison to NaOH and KOH extracted xylans," *Cellulose*, vol. 15, no. 1, pp. 161–175, 2008, doi: 10.1007/s10570-007-9154-8.
- [21] Sunardi, W. T. Istikowati, and D. I. Sari, "Extraction of  $\alpha$ -cellulose from *Eleocharis dulcis* Holocellulose using NaOH and KOH," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1397, no. 1, 2019, doi: 10.1088/1742-6596/1397/1/012031.
- [22] E. Bahcegul, H. E. Toraman, N. Ozkan, and U. Bakir, "Evaluation of alkaline pretreatment temperature on a multi-product basis for the co-production of glucose and hemicellulose based films from lignocellulosic biomass," *Bioresour. Technol.*, vol. 103, no. 1, pp. 440–445, 2012, doi: 10.1016/j.biortech.2011.09.138.
- [23] C. O. Tuck, "Valorization of biomass: Deriving more value from waste (Science (695)),," *Science (80-. )*, vol. 338, no. 6107, p. 604, 2012, doi: 10.1126/science.338.6107.604-b.
- [24] R. Martin-Sampedro, M. E. Eugenio, J. A. Moreno, E. Revilla, and J. C. Villar, "Integration of a kraft pulping mill into a forest biorefinery: Pre-extraction of hemicellulose by steam explosion versus steam treatment," *Bioresour. Technol.*, vol.

- 153, pp. 236–244, 2014, doi: 10.1016/j.biortech.2013.11.088.
- [25] B. S. Rodrigues, R. M. García, R. M. Leão, and S. C. Amico, “Hemicellulose Removal in Curaua ( *Ananas erectifolius* ) Fibers for Polyester Composites Remoción de hemicelulosa en fibras de Curaua ( *Ananas erectifolius* ) para compósitos de poliéster,” vol. 10, no. 2, pp. 154–172, 2018.
- [26] D. Fengel and G. Wegener, *Wood: Chemistry, ultrastructure, reactions*. 2011.
- [27] D. C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments Eighth Edition*, vol. 2. 2012.
- [28] W. D. Wan Rosli, K. N. Law, Z. Zainuddin, and R. Asro, “Effect of pulping variables on the characteristics of oil-palm frond-fiber,” *Bioresour. Technol.*, vol. 93, no. 3, pp. 233–240, 2004, doi: 10.1016/j.biortech.2003.11.016.
- [29] L. Manzato, M. L. Takeno, W. A. G. Pessoa-Junior, L. A. M. Mariuba, and J. Simonsen, “Optimization of Cellulose Extraction from Jute Fiber by Box-behnken Design,” *Fibers Polym.*, vol. 19, no. 2, pp. 289–296, 2018, doi: 10.1007/s12221-018-1123-8.
- [30] B. A. Hook *et al.*, “Extraction of  $\alpha$ -cellulose from mummified wood for stable isotopic analysis,” *Chem. Geol.*, 2015, doi: 10.1016/j.chemgeo.2015.04.003.
- [31] U. Klock, G. I. B. Muñiz, J. H. Anzaldo, and A. Andrade, “Química da madeira,” 2005.
- [32] P. Korycka, A. Mirek, K. Kramek-Romanowska, M. Grzeczko, and D. Lewinska, “Effect of electrospinning process variables on the size of polymer fibers and bead-on-string structures established with a 23 factorial design,” *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 1, pp. 2466–2478, 2018, doi: 10.3762/bjnano.9.231.
- [33] P. A. Fowler, J. M. Hughes, and R. M. Elias, “Biocomposites: Technology, environmental credentials and market forces,” *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2006, doi: 10.1002/jsfa.2558.
- [34] K. G. Satyanarayana, K. K. Ravikumar, K. Sukumaran, P. S. Mukherjee, S. G. K. Pillai, and A. G. Kulkarni, “Structure and properties of some vegetable fibres - Part 3 Talipot and palmyrah fibres,” *J. Mater. Sci.*, 1986, doi: 10.1007/BF01144699.
- [35] A. K. Mohanty, M. Misra, and L. T. Drzal, “Sustainable Bio-Composites from renewable resources: Opportunities and challenges in the green materials world,” *J. Polym. Environ.*, 2002, doi: 10.1023/A:1021013921916.
- [36] L. Y. Mwaikambo and M. P. Ansell, “Chemical Modification of Hemp, Sisal, Jute, and Kapok Fibers by Alkalization,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 84, pp. 2222–2234, 2002.
- [37] M. Islam and M. Saheb Ali, “Industrial Research Advances of Jute in Bangladesh,” *Int. J. Agric. Biosyst. Eng.*, 2018.
- [38] E. N. Pires, “EFEITO DO TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE EM FIBRAS DE JUTA NO COMPORTAMENTO MECÂNICO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ EPÓXI,” Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.
- [39] A. Kingo and O. Homma, “Os japoneses na Amazônia e sua contribuição ao

- desenvolvimento agrícola,” *Somanlu*, 2009.
- [40] Z. Du, T. Zheng, and P. Wang, “Experimental and modelling studies on fixed bed adsorption for Cu(II) removal from aqueous solution by carboxyl modified jute fiber,” *Powder Technol.*, 2018, doi: 10.1016/j.powtec.2018.06.015.
- [41] IBGE, “No Title,” 2020. <https://sidra.ibge.gov.br/Tabela/1612>.
- [42] Globo, “Agricultores do Amazonas estão preocupados com redução da safra de malva e juta,” Brasil, 2019. [Online]. Available: <https://g1.globo.com/economia/agronegocios/globo-rural/noticia/2019/12/15/agricultores-do-amazonas-estao-preocupados-com-reducao-da-safra-de-malva-e-juta.ghtml>.
- [43] N. C. Pan, A. Day, and K. K. Mahalanabis, “Chemical composition of jute and its estimation,” *Man-Made Text. India*, vol. 42(11), pp. 467 – 473, 1999.
- [44] X. Wang, L. Chang, X. Shi, and L. Wang, “Effect of hot-alkali treatment on the structure composition of jute fabrics and mechanical properties of laminated composites,” *Materials (Basel)*, vol. 12, no. 9, 2019, doi: 10.3390/ma12091386.
- [45] X. Wang *et al.*, “Assembly of silver nanowires and PEDOT:PSS with hydrocellulose toward highly flexible, transparent and conductivity-stable conductors,” *Chem. Eng. J.*, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.123644.
- [46] V. Alvarez, E. Rodriguez, and A. Vázquez, “Thermal degradation and decomposition of jute/vinylester composites,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 85, no. 2, pp. 383–389, 2006, doi: 10.1007/s10973-005-7102-0.
- [47] E. Abraham *et al.*, “Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 86, no. 4, pp. 1468–1475, 2011, doi: 10.1016/j.carbpol.2011.06.034.
- [48] D. P. Maurya, A. Singla, and S. Negi, “An overview of key pretreatment processes for biological conversion of lignocellulosic biomass to bioethanol,” *3 Biotech*. 2015, doi: 10.1007/s13205-015-0279-4.
- [49] M. A. Arsène, K. Bilba, H. S. Junior, and K. Ghavami, “Treatments of non-wood plant fibres used as reinforcement in composite materials,” *Mater. Res.*, vol. 16, no. 4, pp. 903–923, 2013, doi: 10.1590/S1516-14392013005000084.
- [50] K. O. Reddy, C. U. Maheswari, M. Shukla, and A. V. Rajulu, “Chemical composition and structural characterization of Napier grass fibers,” *Mater. Lett.*, 2012, doi: 10.1016/j.matlet.2011.09.027.
- [51] E. A. B. Neto, “Desenvolvimento de nanobiocompósitos contendo nanopartículas de prata para aplicações bactericidas,” Universidade de São Paulo, 2010.
- [52] R. E. Barros Neto, B., Scarmino, I. S., & Bruns, *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na indústria*. 2010.

- [53] B. BARROS NETO, I. S. Scarminio, and R. E. Bruns, "Planejamento e otimização de experimentos," *Ed. da UNICAMP*, 2. ed., 1996.
- [54] A. C. Atkinson, "Methods for experimental design, Jacques L. Goupy, Elsevier, Amsterdam, 1993, ISBN 0-444-89529-9, 465 pp., 325 fl," *J. Chemom.*, 1994, doi: 10.1002/cem.1180080408.
- [55] J. P. S. Morais, M. F. Rosa, and J. M. Marconcini, *Procedimentos para Análise Lignocelulósica - Documento 236*, 1st ed. Campinas Grande - Brazil: EMBRAPA, 2010.
- [56] Y. Ziaie-shirkolaee, J. Mohammadi-rovshandeh, P. R. Charani, and M. B. Khajeheian, "Study on Cellulose Degradation during," *Iran. Polym. J.*, vol. 16, no. 2, pp. 83–96, 2007.
- [57] M. Burton and K. C. Kurien, "Effects of solute concentration in radiolysis of water," *J. Phys. Chem.*, vol. 63, no. 6, pp. 899–904, 1959, doi: 10.1021/j150576a031.
- [58] Z. Zhang and H. Zheng, "Optimization for decolorization of azo dye acid green 20 by ultrasound and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> using response surface methodology," *J. Hazard. Mater.*, vol. 172, no. 2–3, pp. 1388–1393, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.07.146.
- [59] B. Gurukarthik Babu, D. Princewinston, V. C. Padmanaban, G. A. Lathief Sherief, M. Kiruba Sankar, and P. V. Aravind Bhaskar, "Optimization Studies on Improving the Dielectric Properties of Alkali Treated Fibers from Phaseolus Vulgaris Reinforced Polyester Composites by Central Composite Design," *J. Nat. Fibers*, vol. 00, no. 00, pp. 1–11, 2019, doi: 10.1080/15440478.2019.1697985.
- [60] C. Bartos, Á. Kukovecz, R. Ambrus, G. Farkas, N. Radacsi, and P. Szabó-Révész, "Comparison of static and dynamic sonication as process intensification for particle size reduction using a factorial design," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 87, pp. 26–34, 2015, doi: 10.1016/j.cep.2014.10.015.
- [61] D. Yang and V. Kumar, "Study of the influence of reaction conditions on the degree of substitution, intrinsic viscosity, and yield of oxidized cellulose acetate by factorial experimental design," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 96, no. 3, pp. 696–705, 2005, doi: 10.1002/app.21501.
- [62] H. L. Liu and Y. R. Chiou, "Optimal decolorization efficiency of Reactive Red 239 by UV/TiO<sub>2</sub> photocatalytic process coupled with response surface methodology," *Chem. Eng. J.*, vol. 112, no. 1–3, pp. 173–179, 2005, doi: 10.1016/j.cej.2005.07.012.
- [63] B. K. Körbahti, N. Aktaş, and A. Tanyolaç, "Optimization of electrochemical treatment of industrial paint wastewater with response surface methodology," *J. Hazard. Mater.*, vol. 148, no. 1–2, pp. 83–90, 2007, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.02.005.
- [64] M. A. Rauf, N. Marzouki, and B. K. Körbahti, "Photolytic decolorization of Rose Bengal by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and data optimization using response surface method," *J. Hazard. Mater.*, vol. 159, no. 2–3, pp. 602–609, 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.02.098.
- [65] R. M. Silverstein, F. X. Webster, and D. J. Kiemle, *Spectrometric Identification of*

*Organic Compounds*, 7th ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005.

- [66] H. P. S. A. Khalil, H. Ismail, H. D. Rozman, and M. N. Ahmad, "Effect of acetylation on interfacial shear strength between plant fibres and various matrices," *Eur. Polym. J.*, vol. 37, no. 5, pp. 1037–1045, 2001, doi: 10.1016/S0014-3057(00)00199-3.
- [67] N. Jaramillo-Quiceno, J. M. Vélez R, E. M. Cadena Ch, A. Restrepo-Osorio, and J. F. Santa, "Improvement of Mechanical Properties of Pineapple Leaf Fibers by Mercerization Process," *Fibers Polym.*, vol. 19, no. 12, pp. 2604–2611, 2018, doi: 10.1007/s12221-018-8522-3.
- [68] K. Obi Reddy, C. Uma Maheswari, M. Shukla, J. I. Song, and A. Varada Rajulu, "Tensile and structural characterization of alkali treated Borassus fruit fine fibers," *Compos. Part B Eng.*, vol. 44, no. 1, pp. 433–438, 2013, doi: 10.1016/j.compositesb.2012.04.075.
- [69] N. Yongvanich and P. Visuttpitukul, "Isolation of Nanocellulose from Pomelo Fruit Fibers by Chemical Treatments," *Adv. Mater. Res.*, vol. 747, pp. 363–366, 2013, doi: 10.4028/www.scientific.net/amr.747.363.
- [70] W. Chen, H. Yu, Y. Liu, Y. Hai, M. Zhang, and P. Chen, "Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process," *Cellulose*, vol. 18, no. 2, pp. 433–442, 2011, doi: 10.1007/s10570-011-9497-z.
- [71] K. J. Vishnu Vardhini and R. Murugan, "Effect of Laccase and Xylanase Enzyme Treatment on Chemical and Mechanical Properties of Banana Fiber," *J. Nat. Fibers*, vol. 14, no. 2, pp. 217–227, 2017, doi: 10.1080/15440478.2016.1193086.
- [72] H. Y. Choi and J. S. Lee, "Effects of surface treatment of ramie fibers in a ramie/poly(lactic acid) composite," *Fibers Polym.*, vol. 13, no. 2, pp. 217–223, 2012, doi: 10.1007/s12221-012-0217-6.
- [73] L. A. Pothan and S. Thomas, "Polarity parameters and dynamic mechanical behaviour of chemically modified banana fiber reinforced polyester composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, no. 9, pp. 1231–1240, 2003, doi: 10.1016/S0266-3538(03)00092-7.
- [74] Z. Zhang, M. Zhu, and D. Zhang, "A Thermogravimetric study of the characteristics of pyrolysis of cellulose isolated from selected biomass," *Appl. Energy*, vol. 220, no. October 2017, pp. 87–93, 2018, doi: 10.1016/j.apenergy.2018.03.057.
- [75] S. D. Stefanidis, K. G. Kalogiannis, E. F. Iliopoulou, C. M. Michailof, P. A. Pilavachi, and A. A. Lappas, "A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 105, pp. 143–150, 2014, doi: 10.1016/j.jaap.2013.10.013.
- [76] A. Kaushik, M. Singh, and G. Verma, "Green nanocomposites based on thermoplastic starch and steam exploded cellulose nanofibrils from wheat straw," *Carbohydr. Polym.*, vol. 82, no. 2, pp. 337–345, 2010, doi: 10.1016/j.carbpol.2010.04.063.

- [77] J. T. C. González, A. J. P. Dillon, A. R. Pérez-Pérez, R. Fontana, and C. P. Bergmann, "Enzymatic surface modification of sisal fibers (*Agave Sisalana*) by *Penicillium echinulatum* cellulases," *Fibers Polym.*, vol. 16, no. 10, pp. 2112–2120, 2015, doi: 10.1007/s12221-015-4705-3.
- [78] D. Ray, B. K. Sarkar, and N. R. Bose, "Impact fatigue behaviour of vinylester resin matrix composites reinforced with alkali treated jute fibres," *Compos. - Part A Appl. Sci. Manuf.*, 2002, doi: 10.1016/S1359-835X(01)00096-3.
- [79] R. Moriana, F. Vilaplana, S. Karlsson, and A. Ribes, "Correlation of chemical, structural and thermal properties of natural fibres for their sustainable exploitation," *Carbohydr. Polym.*, vol. 112, pp. 422–431, 2014, doi: 10.1016/j.carbpol.2014.06.009.
- [80] R. M. Rowell, "Chemical modification of agricultural fibers for property enhanced composites," *Res. Ind. Appl. non-food Crop.*, pp. 49–70, 1995.
- [81] E. J. Kontturi, *Surface chemistry of cellulose: from natural fibres to model surfaces*. 2005.
- [82] S. Li *et al.*, "Preparation and Characterization of Cellulose-Based Nanofiltration Membranes by Interfacial Polymerization with Piperazine and Trimesoyl Chloride," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b02720.
- [83] H. M. M. Duarte, "Desenvolvimento e caracterização de solventes aquosos para a dissolução de celulose: reologia e comportamento de fase," Universidade do Algarve, 2014.
- [84] R. G. P. Viera, G. R. Filho, R. M. N. de Assunção, C. da Carla, J. G. Vieira, and G. S. de Oliveira, "Synthesis and characterization of methylcellulose from sugar cane bagasse cellulose," *Carbohydr. Polym.*, 2007, doi: 10.1016/j.carbpol.2006.05.007.
- [85] G. Cheng, P. Zhu, J. Li, F. Cheng, Y. Lin, and M. Zhou, "All-cellulose films with excellent strength and toughness via a facile approach of dissolution–regeneration," *J. Appl. Polym. Sci.*, 2019, doi: 10.1002/app.46925.
- [86] J. Cruces Cerro, "Aplicação de nanoceluloses em fibras não branqueadas para obtenção de papéis.," Universidade de São Paulo, 2016.
- [87] M. L. O. D'Almeida, "Composição química dos materiais lignocelulósicos.," in *Celulose e Papel - Tecnologia de fabricação da pasta celulósica.*, 2nd ed., São Paulo: IPT/SENAI, 1988, p. 1777.
- [88] E. E. Souza, "Síntese e caracterização de membranas de celulose regenerada a partir da celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar para produção de cupro-fane," Universidade Federal de Uberlândia, 2009.
- [89] Y. Habibi, L. A. Lucia, and O. J. Rojas, "Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications," *Chem. Rev.*, 2010, doi: 10.1021/cr900339w.
- [90] R. R. Lahiji, X. Xu, R. Reifengerger, A. Raman, A. Rudie, and R. J. Moon, "Atomic force

- microscopy characterization of cellulose nanocrystals," *Langmuir*, 2010, doi: 10.1021/la903111j.
- [91] B. Medronho, A. Romano, M. G. Miguel, L. Stigsson, and B. Lindman, "Rationalizing cellulose (in)solubility: Reviewing basic physicochemical aspects and role of hydrophobic interactions," *Cellulose*, 2012, doi: 10.1007/s10570-011-9644-6.
- [92] N. E. Zafeiropoulos, C. A. Baillie, and J. M. Hodgkinson, "Engineering and characterisation of the interface in flax fibre/polypropylene composite materials. Part II. The effect of surface treatments on the interface," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 2002, doi: 10.1016/S1359-835X(02)00088-X.
- [93] V. Tserki, N. E. Zafeiropoulos, F. Simon, and C. Panayiotou, "A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres," 2005, doi: 10.1016/j.compositesa.2005.01.004.
- [94] J. H. E. Herbst, "THE PREPARATION OF CHLORITE HOLOCELLULOSE," *Can. J. Chem.*, 1952, doi: 10.1139/v52-079.
- [95] T. Yokoyama, J. F. Kadla, and H. M. Chang, "Microanalytical method for the characterization of fiber components and morphology of woody plants," *J. Agric. Food Chem.*, 2002, doi: 10.1021/jf011173q.
- [96] K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg, and B. Lindman, *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. 2002.
- [97] J. B. Taylor, "The water solubilities and heats of solution of short chain cellulosic oligosaccharides," *Trans. Faraday Soc.*, 1957, doi: 10.1039/tf9575301198.
- [98] B. Medronho and B. Lindman, "Competing forces during cellulose dissolution: From solvents to mechanisms," *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. 2014, doi: 10.1016/j.cocis.2013.12.001.
- [99] S. Sen, J. D. Martin, and D. S. Argyropoulos, "Review of cellulose non-derivatizing solvent interactions with emphasis on activity in inorganic molten salt hydrates," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2013, doi: 10.1021/sc400085a.
- [100] H. Geng *et al.*, "Characterisation of cellulose films regenerated from acetone/water coagulants," *Carbohydr. Polym.*, 2014, doi: 10.1016/j.carbpol.2013.11.071.
- [101] H. Sobue, H. Kiessig, and K. Hess, "The cellulose-sodium hydroxide- water system as a function of the temperature," *Z. Phys. Chem*, vol. 43, pp. 309–328, 1939.
- [102] Y. Wang, "Cellulose Fiber Dissolution in Sodium Hydroxide Solution at Low Temperature: Dissolution Kinetics and Solubility Improvement," Georgia Institute of Technology, 2008.
- [103] T. Budtova and P. Navard, "Cellulose in NaOH–water based solvents: a review," *Cellulose*. 2016, doi: 10.1007/s10570-015-0779-8.
- [104] M. Inamoto, I. Miyamoto, T. Hongo, M. Iwata, and K. Okajima, "Morphological formation

- of the regenerated cellulose membranes recovered from its cuprammonium solution using various coagulants," *Polym. J.*, 1996, doi: 10.1295/polymj.28.507.
- [105] T. C. Shen and I. Cabasso, "Macromolecular solutions, solvent-property relationship in polymers." Seymour Gase, New York, 1982.
- [106] R. Gavillon and T. Budtova, "Kinetics of cellulose regeneration from cellulose-NaOH-water gels and comparison with cellulose-n-methylmorpholine-N-oxide-water solutions," *Biomacromolecules*, 2007, doi: 10.1021/bm060376q.
- [107] L. Segal, J. J. Creely, A. E. Martin, and C. M. Conrad, "An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer," *Text. Res. J.*, 1959, doi: 10.1177/004051755902901003.
- [108] U. Klock and A. S. de Andrade, *Química da madeira*, 4th ed. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2013.
- [109] M. Rajesh and J. Pitchaimani, "Mechanical characterization of natural fiber intra-ply fabric polymer composites: Influence of chemical modifications," *J. Reinf. Plast. Compos.*, 2017, doi: 10.1177/0731684417723084.
- [110] L. H. Zaini, M. Jonoobi, P. M. Tahir, and S. Karimi, "Isolation and Characterization of Cellulose Whiskers from Kenaf (&i&t;Hibiscus cannabinus&t;/i&t; L.) Bast Fibers," *J. Biomater. Nanobiotechnol.*, 2013, doi: 10.4236/jbnb.2013.41006.
- [111] S. M. L. Rosa, N. Rehman, M. I. G. De Miranda, S. M. B. Nachtigall, and C. I. D. Bica, "Chlorine-free extraction of cellulose from rice husk and whisker isolation," *Carbohydr. Polym.*, 2012, doi: 10.1016/j.carbpol.2011.08.084.
- [112] H. Ma, B. Zhou, H. S. Li, Y. Q. Li, and S. Y. Ou, "Green composite films composed of nanocrystalline cellulose and a cellulose matrix regenerated from functionalized ionic liquid solution," *Carbohydr. Polym.*, 2011, doi: 10.1016/j.carbpol.2010.11.050.
- [113] W. ming Wang, Z. sheng Cai, J. yong Yu, and Z. peng Xia, "Changes in composition, structure, and properties of jute fibers after chemical treatments," *Fibers Polym.*, 2009, doi: 10.1007/s12221-009-0776-3.
- [114] K. L. Pickering, M. G. A. Efendy, and T. M. Le, "A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2016, doi: 10.1016/j.compositesa.2015.08.038.
- [115] A. El Oudiani, Y. Chaabouni, S. Msahli, and F. Sakli, "Crystal transition from cellulose I to cellulose II in NaOH treated Agave americana L. fibre," *Carbohydr. Polym.*, 2011, doi: 10.1016/j.carbpol.2011.06.037.
- [116] H. S. Maqsood, "CELLULOSE MICRO PARTICLES FROM JUTE," University of Liberec, 2017.
- [117] I. M. Rosa, J. M. Kenny, D. Puglia, C. Santulli, and F. Sarasini, "Morphological, thermal and mechanical characterization of okra (*Abelmoschus esculentus*) fibres as potential

- reinforcement in polymer composites,” *Compos. Sci. Technol.*, 2010, doi: 10.1016/j.compscitech.2009.09.013.
- [118] R. Li, S. Wang, A. Lu, and L. Zhang, “Dissolution of cellulose from different sources in an NaOH/urea aqueous system at low temperature,” *Cellulose*, 2015, doi: 10.1007/s10570-014-0542-6.
- [119] S. Purandare, E. F. Gomez, and A. J. Steckl, “High brightness phosphorescent organic light emitting diodes on transparent and flexible cellulose films,” *Nanotechnology*, 2014, doi: 10.1088/0957-4484/25/9/094012.
- [120] L. N. Ludueña, A. Vecchio, P. M. Stefani, and V. A. Alvarez, “Extraction of cellulose nanowhiskers from natural fibers and agricultural byproducts,” *Fibers Polym.*, 2013, doi: 10.1007/s12221-013-1118-z.
- [121] E. V. R. Almeida, E. Frollini, A. Castellan, and V. Coma, “Chitosan, sisal cellulose, and biocomposite chitosan/sisal cellulose films prepared from thiourea/NaOH aqueous solution,” *Carbohydr. Polym.*, 2010, doi: 10.1016/j.carbpol.2009.10.039.
- [122] M. D. F. Rosa, E. S. Medeiros, J. A. Malmonge, and D. Wood, “Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior,” no. May 2016, 2010, doi: 10.1016/j.carbpol.2010.01.059.
- [123] A. Arbelaiz, G. Cantero, B. Fernández, I. Mondragon, P. Gañán, and J. M. Kenny, “Flax fiber surface modifications: Effects on fiber physico mechanical and flax/polypropylene interface properties,” *Polym. Compos.*, 2005, doi: 10.1002/pc.20097.
- [124] S. S. Abdullah, S. Yusup, M. M. Ahmad, A. Ramli, and L. Ismail, “Thermogravimetry study on pyrolysis of various lignocellulosic biomass for potential hydrogen production,” *World Acad. Sci. Eng. Technol.*, 2010, doi: 10.5281/zenodo.1078693.
- [125] T. Zhang, X. Zhang, Y. Chen, Y. Duan, and J. Zhang, “Green Fabrication of Regenerated Cellulose/Graphene Films with Simultaneous Improvement of Strength and Toughness by Tailoring the Nanofiber Diameter,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b03608.
- [126] S. Acharya, Y. Hu, H. Moussa, and N. Abidi, “Preparation and characterization of transparent cellulose films using an improved cellulose dissolution process,” *J. Appl. Polym. Sci.*, 2017, doi: 10.1002/app.44871.
- [127] J. L. Wertz, O. Bédué, and J. P. Mercier, *Cellulose science and technology*. 2010.
- [128] T. W. Lee and Y. G. Jeong, “Regenerated cellulose/multiwalled carbon nanotube composite films with efficient electric heating performance,” *Carbohydr. Polym.*, 2015, doi: 10.1016/j.carbpol.2015.06.053.
- [129] S. Ummartyotin and H. Manuspiya, “An overview of feasibilities and challenge of conductive cellulose for rechargeable lithium based battery,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015, doi: 10.1016/j.rser.2015.05.014.

- [130] S. Wang, A. Lu, and L. Zhang, "Recent advances in regenerated cellulose materials," *Progress in Polymer Science*. 2016, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2015.07.003.
- [131] A. I. Lukman, B. Gong, C. E. Marjo, U. Roessner, and A. T. Harris, "Facile synthesis, stabilization, and anti-bacterial performance of discrete Ag nanoparticles using *Medicago sativa* seed exudates," *J. Colloid Interface Sci.*, 2011, doi: 10.1016/j.jcis.2010.09.088.
- [132] C. Li, F. Wang, and J. C. Yu, "Semiconductor/biomolecular composites for solar energy applications," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 1, pp. 100–113, 2011, doi: 10.1039/c0ee00162g.
- [133] D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization: Third Edition*. 2005.
- [134] L. J. van der Pauw, "A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shapes," *Philips Res. Rep.*, 1958.
- [135] D. Zhao *et al.*, "High Performance, Flexible, Solid-State Supercapacitors Based on a Renewable and Biodegradable Mesoporous Cellulose Membrane," *Adv. Energy Mater.*, 2017, doi: 10.1002/aenm.201700739.
- [136] X. Ma *et al.*, "Cellulose transparent conductive film and its feasible use in perovskite solar cells," *RSC Adv.*, 2019, doi: 10.1039/C9RA01301F.
- [137] J. H. Kim, S. Yun, H. U. Ko, and J. Kim, "A flexible paper transistor made with aligned single-walled carbon nanotube bonded cellulose composite," *Curr. Appl. Phys.*, 2013, doi: 10.1016/j.cap.2013.01.036.
- [138] K. M. Suresha, S. Y. Yang, M. H. Lee, J. H. Kim, and J. Kim, "Actuator, sensor and MEMS devices based on regenerated cellulose," *Compos. Interfaces*, 2008, doi: 10.1163/156855408786778393.
- [139] H. Mun, H. Yang, J. Park, C. Ju, and K. Char, "High electron mobility in epitaxial SnO<sub>2-x</sub> in semiconducting regime High electron mobility in epitaxial SnO<sub>2-x</sub> in semiconducting regime," *Cit. APL Mater. J. Appl. Physics* 4748309 *APL Mater.*, 2015.
- [140] J. Nayak, S. K. Mahadeva, and J. Kim, "Characteristics of flexible electrode made on cellulose by soluble polypyrrole coating," *Proc. Inst. Mech. Eng. Part C J. Mech. Eng. Sci.*, 2012, doi: 10.1177/0954406212439965.
- [141] J. Chen, J. Xu, K. Wang, X. Qian, and R. Sun, "Highly Thermostable, Flexible, and Conductive Films Prepared from Cellulose, Graphite, and Polypyrrole Nanoparticles," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, doi: 10.1021/acsami.5b04462.
- [142] J. Tian, D. Peng, X. Wu, W. Li, H. Deng, and S. Liu, "Electrodeposition of Ag nanoparticles on conductive polyaniline/cellulose aerogels with increased synergistic effect for energy storage," *Carbohydr. Polym.*, 2017, doi: 10.1016/j.carbpol.2016.09.005.

- [143] S. Liu, T. Yu, Y. Wu, W. Li, and B. Li, "Evolution of cellulose into flexible conductive green electronics: A smart strategy to fabricate sustainable electrodes for supercapacitors," *RSC Adv.*, 2014, doi: 10.1039/c4ra07017h.
- [144] H. D. Huang, C. Y. Liu, L. Q. Zhang, G. J. Zhong, and Z. M. Li, "Simultaneous reinforcement and toughening of carbon nanotube/cellulose conductive nanocomposite films by interfacial hydrogen bonding," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2015, doi: 10.1021/sc500681v.
- [145] D. P. M. Ballottin, "Caracterização de nanopartículas de prata e sua aplicação na produção de tecidos antimicrobianos," Universidade Estadual de Campinas, 2014.
- [146] L. Sun, Z. Zhang, and H. Dang, "A novel method for preparation of silver nanoparticles," *Mater. Lett.*, 2003, doi: 10.1016/S0167-577X(03)00232-5.
- [147] R. Patakfalvi, Z. Virányi, and I. Dékány, "Kinetics of silver nanoparticle growth in aqueous polymer solutions," *Colloid Polym. Sci.*, 2004, doi: 10.1007/s00396-004-1138-8.
- [148] M. L. Gulrajani, D. Gupta, S. Periyasamy, and S. G. Muthu, "Preparation and application of silver nanoparticles on silk for imparting antimicrobial properties," *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, doi: 10.1002/app.27584.
- [149] M. V. D. Garcia, "Síntese ,caracterização e estabilização de nanopartículas de prata para aplicações bactericidas em têxteis," Universidade Estadual de Campinas, 2011.
- [150] D. D. Evanoff and G. Chumanov, "Size-controlled synthesis of nanoparticles. 1. 'silver-only' aqueous suspensions via hydrogen reduction," *J. Phys. Chem. B*, 2004, doi: 10.1021/jp047565s.
- [151] S. Guzmán, M.G., Dille, J., Godet, "Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method and their antibacterial activity," *Int. J. Chem. Biomol. Eng.*, 2009.
- [152] D. L. Van Hying, W. G. Klemperer, and C. F. Zukoski, "Characterization of colloidal stability during precipitation reactions," *Langmuir*, 2001, doi: 10.1021/la000855p.
- [153] S. D. Solomon, M. Bahadory, A. V. Jeyarajasingam, S. A. Rutkowsky, C. Boritz, and L. Mulfinger, "Synthesis and study of silver nanoparticles," *J. Chem. Educ.*, 2007, doi: 10.1021/ed084p322.
- [154] D. S. Kilin, O. V. Prezhdo, and Y. Xia, "Shape-controlled synthesis of silver nanoparticles: Ab initio study of preferential surface coordination with citric acid," *Chem. Phys. Lett.*, 2008, doi: 10.1016/j.cplett.2008.04.046.
- [155] Z. S. Pillai and P. V. Kamat, "What factors control the size and shape of silver nanoparticles in the citrate ion reduction method?," *J. Phys. Chem. B*, 2004, doi: 10.1021/jp037018r.
- [156] A. Sreekumaran Nair and T. Pradeep, "Halocarbon mineralization and catalytic destruction by metal nanoparticles," *Curr. Sci.*, 2003.

- [157] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, "The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment," *J. Phys. Chem. B*, 2003, doi: 10.1021/jp026731y.
- [158] C. Sönnichsen, T. Franzl, T. Wilk, G. Von Plessen, and J. Feldmann, "Plasmon resonances in large noble-metal clusters," *New J. Phys.*, 2002, doi: 10.1088/1367-2630/4/1/393.
- [159] E. Hutter and J. H. Fendler, "Exploitation of localized surface plasmon resonance," *Adv. Mater.*, 2004, doi: 10.1002/adma.200400271.
- [160] J. A. Creighton and D. G. Eadon, "Ultraviolet-visible absorption spectra of the colloidal metallic elements," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1991, doi: 10.1039/FT9918703881.
- [161] Y. Xia and N. J. Halas, "Shape-controlled synthesis and surface plasmonic properties of metallic nanostructures," *MRS Bull.*, pp. 338–408, 2005, doi: 10.1557/mrs2005.96.
- [162] J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz, and S. Schultz, "Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles," *J. Chem. Phys.*, 2002, doi: 10.1063/1.1462610.
- [163] W. R. Glomm, "Functionalized gold nanoparticles for applications in bionanotechnology," *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2005, doi: 10.1081/DIS-200052457.
- [164] N. Leopold and B. Lendl, "A new method for fast preparation of highly surface-enhanced raman scattering (SERS) active silver colloids at room temperature by reduction of silver nitrate with hydroxylamine hydrochloride," *J. Phys. Chem. B*, 2003, doi: 10.1021/jp027460u.
- [165] D. W. Brandl, N. A. Mirin, and P. Nordlander, "Plasmon modes of nanosphere trimers and quadrumers," 2006, doi: 10.1021/jp0613485.
- [166] P. V. Kamat, M. Flumiani, and G. V. Hartland, "Picosecond dynamics of silver nanoclusters. Photoejection of electrons and fragmentation," *J. Phys. Chem. B*, 1998, doi: 10.1021/jp980009b.
- [167] C. Chang, A. Lue, and L. Zhang, "Effects of crosslinking methods on structure and properties of cellulose/PVA hydrogels," *Macromol. Chem. Phys.*, 2008, doi: 10.1002/macp.200800161.
- [168] C. Chang, L. Zhang, J. Zhou, L. Zhang, and J. F. Kennedy, "Structure and properties of hydrogels prepared from cellulose in NaOH/urea aqueous solutions," *Carbohydr. Polym.*, 2010, doi: 10.1016/j.carbpol.2010.04.033.
- [169] F. N. M. Padzil *et al.*, "Effect of acid hydrolysis on regenerated kenaf core membrane produced using aqueous alkaline-urea systems," *Carbohydr. Polym.*, 2015, doi: 10.1016/j.carbpol.2015.02.013.
- [170] X. Zhang, N. Xiao, H. Wang, C. Liu, and X. Pan, "Preparation and characterization of

- regenerated cellulose film from a solution in lithium bromide molten salt hydrate,” *Polymers (Basel)*, 2018, doi: 10.3390/polym10060614.
- [171] S. Gurunathan *et al.*, “Biosynthesis, purification and characterization of silver nanoparticles using *Escherichia coli*,” *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, 2009, doi: 10.1016/j.colsurfb.2009.07.048.
- [172] D. A. Skoog, F. J. Holler, and T. A. Nieman, “Principios de Analisis Intrumental,” *Principios de Análisis Instrumental*. 2001.
- [173] Q. Yang, F. Wang, K. Tang, C. Wang, Z. Chen, and Y. Qian, “The formation of fractal Ag nanocrystallites via  $\gamma$ -irradiation route in isopropyl alcohol,” *Mater. Chem. Phys.*, 2003, doi: 10.1016/S0254-0584(02)00379-6.
- [174] M. D. Morse, “Clusters of Transition-Metal Atoms,” *Chem. Rev.*, 1986, doi: 10.1021/cr00076a005.
- [175] L. P. da Silva, “Preparação e caracterização de híbridos de celulose do bagaço de cana-de-açúcar e óxido de alumínio hidratado para aplicação em membranas.,” Universidade de São Paulo, 2013.
- [176] J. Pang *et al.*, “Comparison of physical properties of regenerated cellulose films fabricated with different cellulose feedstocks in ionic liquid,” *Carbohydr. Polym.*, 2015, doi: 10.1016/j.carbpol.2014.11.067.
- [177] H. Miyamoto, M. Ago, C. Yamane, M. Seguchi, K. Ueda, and K. Okajima, “Supramolecular structure of cellulose/amylose blends prepared from aqueous NaOH solutions and effects of amylose on structural formation of cellulose from its solution,” *Carbohydr. Res.*, 2011, doi: 10.1016/j.carres.2011.01.037.
- [178] R. Li, L. Zhang, and M. Xu, “Novel regenerated cellulose films prepared by coagulating with water: Structure and properties,” *Carbohydr. Polym.*, 2012, doi: 10.1016/j.carbpol.2011.07.023.
- [179] S. Zhang, F. A. X. Li, and J. Y. Yu, “Kinetics of cellulose regeneration from cellulose-Naoh/Thiourea/Urea/H<sub>2</sub>O system,” *Cellul. Chem. Technol.*, 2011.
- [180] K. Technologies, “Sheet Resistance/Resistivity Measurement Using a Source/Measurement Unit (SMU) - Application Note.” USA, 2016.
- [181] G. V. S. Luz, W. S. Hui, R. C. Roncoleta, P. H. O. Nogueira, L. M. Brasil, and P. Hidalgo, “Assembly and characterization of ZnO nanoparticles for Grätzel’s solar cells,” *Adv. Mater. Lett.*, 2018, doi: 10.5185/amlett.2018.1599.
- [182] D. T. Paris and F. K. Hurd, “Basic Electromagnetic Theory,” *McGraw-Hill*, pp. 512–546, 1969.