

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

ANDRESSA THAIS SEEFELDT

**OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLI (ÁCIDO LÁTICO) E
NANOCRISTAIS DE CELULOSE DE CASCA DE SOJA**

Porto Alegre, junho de 2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

ANDRESSA THAIS SEEFELDT

**OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLI (ÁCIDO LÁTICO) E
NANOCRISTAIS DE CELULOSE DE CASCA DE SOJA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau de Químico Industrial

Prof^a. Dr^a. Clara Ismeria Damiani Bica Orientadora

Simone Maria Leal Rosa (M Sc.)
Co-orientadora

Porto Alegre, junho de 2012

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus pelas incontáveis bênçãos e por ter me dado força para continuar trilhando meu caminho e conquistar inúmeras vitórias. Sem Ele nada disso teria sido possível.

À minha família pelo exemplo de caráter e união, apoio, dedicação e compreensão pelas datas comemorativas em que não estive presente, pois perseguia o meu sonho. Aos meus avós Arlindo e Amanda pelo amor e apoio incondicionais.

Agradeço principalmente minha mãe Jussara, inspiração da minha vida e meu porto seguro e ao meu pai Alvaro que mesmo muitas vezes não compreendendo o porquê e o que eu almejo para minha vida me apoiou sempre.

Ao meu namorado Lúcio pelo carinho e companheirismo, pela ajuda na realização deste trabalho, pelo apoio nos momentos difíceis e principalmente por ele ser a pessoa mais maravilhosa que conheci ao longo da minha vida. (L)

Agradeço também a minha “filhinha” Lana por estar sempre ao meu lado me dando todo carinho durante as noites que passei escrevendo este trabalho.

À minha orientadora Professora Clara Bica por ter acreditado na minha capacidade, pela bolsa de iniciação, pelos inúmeros conhecimentos a mim passados, pela paciência, pelo carinho e amizade.

À minha co-orientadora Simone Leal Rosa pela paciência, pela grande ajuda durante a realização do projeto e pela amizade.

Aos colegas do grupo Inez, Noor e Ticiane pela disposição e pela ajuda, e aos demais colegas de laboratório, que foram fundamentais para tornar as horas de trabalho divertidas e agradáveis.

Aos meus colegas de faculdade que estiveram presentes durante essa jornada, Cris, Josi, Thomaz e Claudia.

Agradeço também aos meus amigos por compreenderem minha ausência nos últimos meses e por terem ficado sempre do meu lado.

À Bibi pelas noites de estudo durante os anos de graduação, pela força e pelos abraços nos momentos que mais precisei.

Ao Guilherme Kilpp Gonzatti pelos naguilés, cafés e pelas longas tardes de devaneios sobre as bizarrices e fatos fascinante da nossa tão amada físico-química.

À Francine Scheffer, Vaquíria Broll e Alinne Bernd pelas comemorações, jantares, cervejadas e tudo que uma grande amizade é capaz de proporcionar. Gatas vocês são demais!

Ao Diego Defferrari por estar sempre pronto a ajudar nos momentos em que precisei, por ter realizado um verdadeiro tour pelos hospitais da cidade atrás de um plantão aberto quando estive doente. Danke!

Aos grandes mestres que tive durante minha graduação, que me passaram não apenas o conhecimento, mas os valores e me mostraram que um professor pode ser um grande amigo.

Agradeço também a empresa Solae, por ter, gentilmente, cedido a casca de soja utilizada nesse trabalho e também à empresa Cargill, pela doação do PLA.

*“Em um estado sombrio nós nos encontramos,
um pouco mais de conhecimento
iluminar nosso caminho pode.”*

(Mestre Yoda)

RESUMO

Materiais biodegradáveis vêm chamando bastante atenção nas últimas décadas, sendo o poli (ácido lático) o mais interessante entre eles, pois apresenta boa processabilidade, boas propriedades mecânicas e baixa densidade. Porém é muito frágil e tem baixa temperatura de amolecimento, o que restringe sua gama de aplicações. Dessa forma o presente trabalho irá apresentar a obtenção de nanocompósitos de poli (ácido lático) e nanocristais de celulose, chamados de *whiskers* de celulose ou simplesmente *whiskers*, visando à modificação dessas propriedades. Os *whiskers* foram obtidos a partir de celulose extraída da casca da soja, através de um processo constituído de quatro etapas, totalmente livres de cloro. A obtenção dos nanocristais foi comprovada tanto através da técnica de espalhamento de luz como por microscopia eletrônica de transmissão. Os nanocompósitos foram obtidos por *casting* utilizando tetraidrofurano como solvente e diferentes quantidades de *whiskers* e a fim de se obter uma melhor dispersão dessas nanocargas foi utilizado dodecil sulfato de sódio como surfactante. O material obtido é totalmente biocompatível, portanto mostra-se bastante promissor para aplicações na área da medicina, como por exemplo, para a fabricação de tecidos para enxerto, peças para implante ou como meio de cultura de células e engenharia tecidual. Todos os materiais utilizados nesse trabalho foram escolhidos com o intuito de diminuir o impacto ambiental durante a obtenção do produto final.

Palavras-chave: nanocompósitos, nanocristais de celulose, casca da soja.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Isômeros do ácido láctico.	12
Figura 2. Estrutura do Poli (D-ácido láctico).	12
Figura 3. Possíveis aplicações para o PLA.	13
Figura 4. Unidade repetitiva da celulose.	14
Figura 5. Algumas das bases formadoras da hemicelulose.	16
Figura 6. Uma possível estrutura para a lignina.	16
Figura 7. Ilustração da porção amorfa e da porção cristalina da celulose, assim como alterações resultantes de sua hidrólise.	17
Figura 8 Ilustração de um nanocristal de celulose.	18
Figura 9. Função de correlação de intensidade para whiskers de CS preparados com 90 minutos de hidrólise para a um ângulo 45°	34
Figura 10. Gráficos da frequência (Γ_{VH}) vs. vetor de espalhamento (q^2) e frequência (Γ_{VV}) vs. vetor de espalhamento (q^2), respectivamente.	35
Figura 11 Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão dos whiskers de celulose obtidos com 90 minutos de hidrólise.	36
Figura 12. Curva da TGA dos Whiskers de celulose.	37
Figura 13. Curvas de DTG para as amostras da casca de soja não tratada, celulose da casca de soja e dos WHCS.	38
Figura 14. Espectro de FTIR-ATR do PLA.	40
Figura 15. Gráfico de TGA do PLA puro e dos nanocompósitos obtidos na tentativa 3.	41
Figura 16. Representação esquemática para obtenção de celulose em escala industrial a partir da metodologia totalmente livre de cloro.	44
Figura 17. Representação esquemática da produção de whiskers de celulose.	45
Figura 18. Representação esquemática da fabricação dos nanocompósitos.	47

LISTA DE ABREVIATURAS

PLA – Poli (ácido láctico)

PHB – Poliidroxibutirato

PET – Polietileno Tereftalato

PVA – Álcool Polivinílico

TAED – Tetraacetilendiamina

THF – Tetraidrofurano

SDS – Dodecil Sulfato de Sódio

T1 – Tentativa 1

T2 – Tentativa 2

T3 – Tentativa 3

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

TGA – Análise Termogravimétrica

GPC – Cromatografia de Permeação em Gel

FTIR-ATR – Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Refletância Total Atenuada

LS – Espalhamento de Luz

DLS – Espalhamento de Luz Dinâmico

CS – Casca de Soja

DTG – Análise Térmica Derivativa

WHCS – *Whiskers* da Casca de Soja

Mn – Massa Molar Numérica Média

Mw – Massa Molar Ponderal Média

Mz – Massa Molar Z

SUMÁRIO

1.	APRESENTAÇÃO	9
2.	ESTADO DA ARTE	11
2.1.	POLI (ÁCIDO LÁTICO)	11
2.2.	CELULOSE	14
2.3.	NANOCRISTAIS DE CELULOSE (<i>WHISKERS</i>).....	17
2.4.	NANOCOMPÓSITOS.....	19
3.	SITUAÇÃO ATUAL	23
4.	OBJETIVOS	25
5.	PROPOSTA TECNOLÓGICA	26
6.	METODOLOGIA	27
6.1.	MATERIAIS.....	27
6.2.	OBTENÇÃO DA CELULOSE.....	27
6.3.	ISOLAMENTO DOS <i>WHISKERS</i> DE CELULOSE.....	28
6.4.	PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DE POLI (ÁCIDO LÁTICO) E <i>WHISKERS</i> DE CELULOSE	28
6.5.	CARACTERIZAÇÃO DOS <i>WHISKERS</i>	29
6.5.1.	Espalhamento de Luz	29
6.5.2.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	31
6.5.3.	Análise Termogravimétrica (TGA)	31
6.6.	CARACTERIZAÇÃO DO POLÍMERO (PLA).....	32
6.6.1.	Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	32
6.6.2.	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR-ATR)	32
7.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
7.1.	CARACTERIZAÇÃO DOS <i>WHISKERS</i> DE CELULOSE	33
7.1.1.	Espalhamento de Luz	33
7.1.1.1.	Espalhamento de Luz Estático.....	33

7.1.1.2. Espalhamento de Luz Dinâmico	33
7.1.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão	35
7.1.3. Análise Termogravimétrica (TGA).....	36
7.2. CARACTERIZAÇÃO DO POLI (ÁCIDO LÁTICO).....	38
7.2.1. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....	38
7.2.2. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR-ATR)	39
7.3. CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS.....	40
7.3.1. Aspecto Visual.....	40
7.3.2. Análise Termogravimétrica (TGA).....	41
8. FABRICAÇÃO EM ESCALA INDUSTRIAL	43
8.1. OBTENÇÃO DA CELULOSE A PARTIR DA CASCA DE SOJA.	43
8.2. OBTENÇÃO DOS <i>NANOWHISKERS</i> DE CELULOSE	45
8.3. OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS.....	46
8.4. ANÁLISE DE CUSTOS DE INSUMOS	47
9. CONCLUSÕES	51
10. PERSPECTIVAS.....	52
11. REFERÊNCIAS	53

1. APRESENTAÇÃO

Polímeros obtidos a partir de recursos renováveis atraíram bastante a atenção nas últimas duas décadas, principalmente, devido a duas razões: as preocupações ambientais e a percepção de que os recursos petrolíferos são finitos. Geralmente polímeros provenientes de fontes renováveis são classificados em três grandes grupos, o primeiro grupo são os polímeros naturais, tais como o amido, a celulose e as proteínas; o segundo grupo são os polímeros sintéticos obtidos de monômeros naturais, como o poli (ácido lático) PLA; o terceiro grupo é formado pelos polímeros obtidos pela fermentação microbiana, por exemplo, o poli(hidroxi)butirato (PHB). Esses polímeros, assim como os derivados do petróleo, podem ter suas propriedades melhoradas pela fabricação de blendas e compósitos.

O poli (ácido lático) é um polímero biodegradável versátil. Devido a sua biodegradabilidade, sua boa biocompatibilidade, sua bioabsortividade, boas propriedades mecânicas e baixa densidade, ele tem sido bastante utilizado em aplicações médicas e em peças automotivas. O mercado para o PLA tem crescido substancialmente nos últimos anos, porém devido a sua fragilidade e baixa temperatura de deformação térmica o uso de reforços para a maioria das aplicações é necessário. Um dos materiais mais estudados como reforço para esse polímero são as fibras naturais.

Fibras vegetais têm como grande vantagem sobre os demais tipos de fibras de reforços o fato de serem renováveis, terem baixa massa específica e baixa abrasividade, o que diminui o desgaste dos equipamentos durante seu processamento. Nanocristais de celulose são considerados uma boa alternativa nesse quesito, pois apresentam uma alta razão de aspecto e elevada dureza, o que torna necessária uma proporção muito menor de carga/matriz polimérica para uma melhoria no desempenho. Quando resolvido o problema de compatibilidade entre a carga de nanocristais e o polímero base, tem-se resultados de reforço e melhoria das propriedades térmicas sem a modificação do aspecto físico do mesmo. Assim como o PLA, os cristais derivados da celulose têm ainda a vantagem de serem biocompatíveis, podendo ser usados como reforço para tecidos e peças de implante ou para a cultura de células e engenharia tecidual sem problemas de intoxicação.

Esses nanocristais de celulose são conhecidos como *whiskers* de celulose e podem ser isolados através de hidrólise ou de métodos mecânicos de qualquer meio que apresente uma

quantidade significativa de celulose em sua composição. Esse fato levou a um grande número de publicações onde os autores utilizam diferentes materiais, geralmente provenientes de resíduos agrícolas, para isolar essas nanopartículas. Esse fato, aliado ao grande volume de produção de soja no nosso país, assim como na região Sul, motivou-nos a propor o desenvolvimento de nanocompósitos de PLA com *whiskers* de celulose obtidos a partir da casca da soja.

2. ESTADO DA ARTE

2.1. POLI (ÁCIDO LÁTICO)

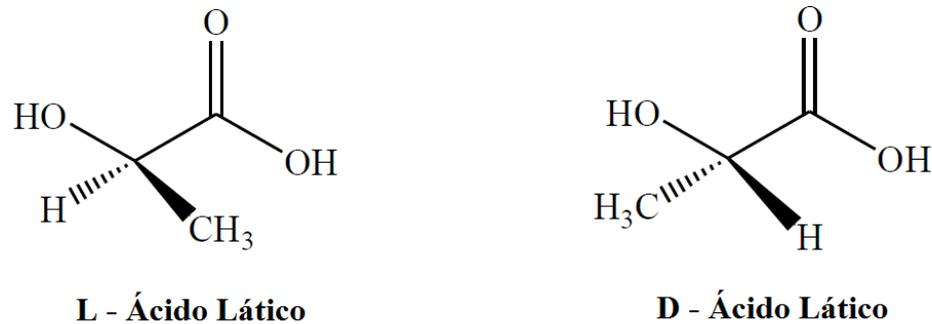
Devido à maior conscientização ambiental da população, a preocupação devido ao uso de polímeros não degradáveis para embalagens e bens de consumo em geral intensificou o interesse, tanto no âmbito acadêmico quanto no industrial, em desenvolver materiais biodegradáveis.

Polímeros biodegradáveis podem ser obtidos de fontes renováveis e irão se transformar em água, dióxido de carbono e biomassa. A quantidade de dióxido de carbono liberada durante a sua degradação é a mesma que foi aprisionada durante o cultivo da fonte usada para sua produção (PETERSSON, L.; KVIEN, I.; OKSMAN, K., 2007), não contribuindo para o acúmulo desse gás na atmosfera, conseqüentemente não contribuindo para o efeito estufa. Esses polímeros podem ser obtidos de matérias-primas agrícolas, da fauna marinha, de atividades microbianas, além de resíduos da indústria de alimentos.

Para que o material possa ser considerado biodegradável é necessário que ele seja hidrolisável em temperaturas de até 50°C, quando colocados em ambiente de compostagem, em um período que varia de alguns meses até um ano. Outro pré-requisito importante para esses polímeros é que seus produtos de degradação não sejam tóxicos. Existe uma grande gama de poliésteres que possuem essas propriedades desejadas. Dentre eles, o mais atrativo é o poli (ácido lático) (PLA), isso porque a matéria-prima para sua fabricação, o ácido lático, é facilmente obtida através de processos biotecnológicos a partir de materiais de baixo custo (GUPTA, A.P.; KUMAR, V., 2007).

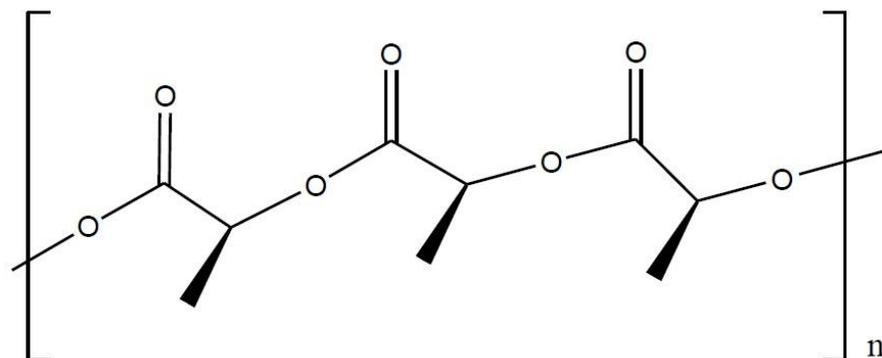
O PLA é então um poliéster termoplástico biodegradável produzido a partir de L-ácido lático e D-ácido lático, que podem ser obtidos tanto por métodos químicos como por métodos biológicos. O método biológico é mais utilizado, pois se baseia na fermentação do amido e de outros polissacarídeos obtidos a partir da beterraba, cana-de-açúcar, milho, batata, além de outras formas de biomassa. Suas propriedades são determinadas pela proporção existente entre esses dois isômeros em suas moléculas, podendo variar de um polímero amorfo a um polímero semi ou até mesmo altamente cristalino (PETERSSON, L.; KVIEN, I.; OKSMAN, K., 2007). Na Figura 1 está representada a estrutura molecular dos isômeros do ácido lático.

Figura 1. Isômeros do ácido lático.



Poli (ácido lático) é um biopolímero disponível comercialmente e um dos poucos, hoje em dia, que tem propriedades semelhantes aos termoplásticos derivados de combustíveis fósseis. Possui alta resistência mecânica e fácil processabilidade, comparáveis com o poliestireno e o polietileno tereftalato (PET), podendo assim ser processado por técnicas convencionais como moldagem por injeção, por sopro, termoformagem e extrusão. A Figura 2 ilustra a estrutura química do poli (D-ácido lático).

Figura 2. Estrutura do Poli (D-ácido lático).



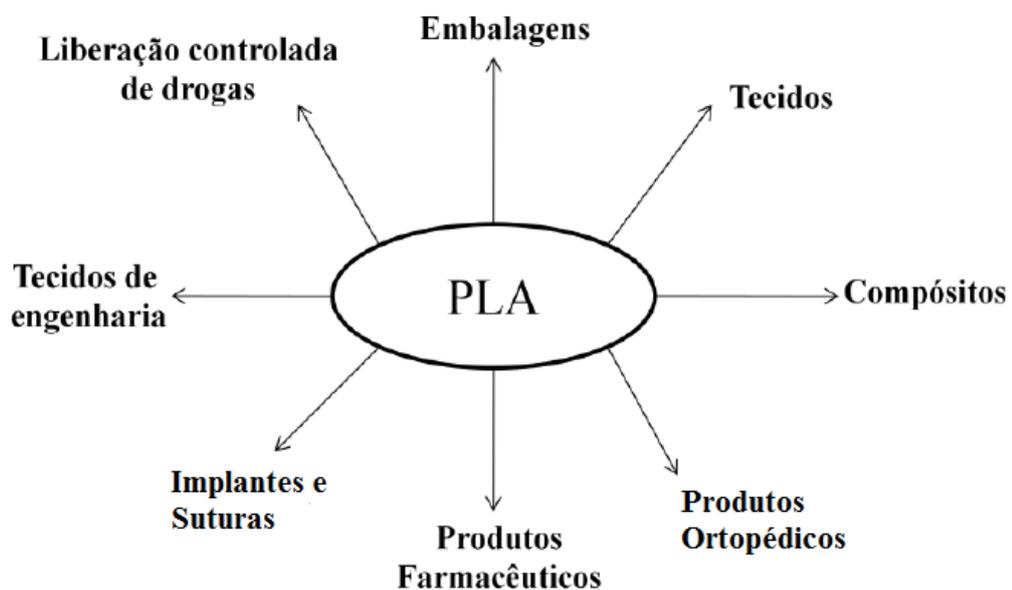
Apesar de biodegradável o PLA apresenta uma vida útil razoável para a maior parte das aplicações, como por exemplo, a fabricação de embalagens de uso único e pouco tempo de prateleira. Quando descartadas em ambiente de compostagem essas embalagens irão se decompor em produtos inofensivos ao meio ambiente. Esse fato vem como uma solução ao problema da grande quantidade de embalagens plásticas descartadas diariamente.

O PLA também tem grande potencial para aplicações médicas, como já vem ocorrendo, pois é um polímero bioabsorvível. Atualmente vem sendo utilizado para a fabricação de parafusos ortopédicos, suturas e próteses. O PLA de baixa massa molecular pode ser utilizado como tecido de engenharia (GUPTA, A.P.; KUMAR, V.; 2007).

No entanto o PLA tem uma temperatura de amolecimento mais baixa quando comparado com polímeros de propriedades equivalentes derivados do petróleo. Sua baixa temperatura de amolecimento resulta em restrições para sua aplicação. Muitas pesquisas vêm sendo realizadas para contornar esse tipo de desvantagem. A preparação de nanocompósitos vem se mostrando um método promissor nesse quesito.

Recentes avanços nessas pesquisas, juntamente com a melhoria dos processos de produção do PLA, abriram uma promissora perspectiva no setor de fibras têxteis, embalagens, filmes, artigos moldados por injeção e termoformagem. Em alguns setores suas aplicações vão desde sacos de lixo biodegradáveis, bandejas de frutas e legumes termoformadas até a produção de cápsulas para a liberação controlada de medicamentos e também de fertilizantes de pesticidas no solo. A Figura 3 mostra algumas das possíveis aplicações do PLA. Um mercado bastante promissor para o PLA é na área de implantes médicos, devido a sua biocompatibilidade, porém ainda bastante restrito devido à carência desse material em certas propriedades mecânicas.

Figura 3. Possíveis aplicações para o PLA.



FONTE: Adaptado de GUPTA, 2007.

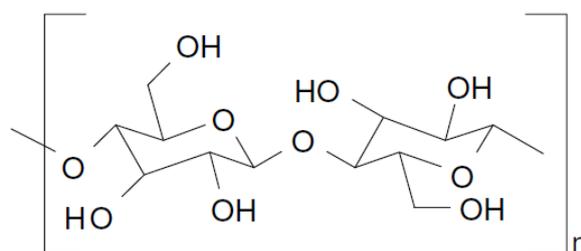
2.2. CELULOSE

A celulose é o mais abundante e onipresente polímero do planeta, sendo amplamente utilizada na indústria nas mais diversas aplicações. O recurso natural, contendo celulose, mais explorado comercialmente é de longe a madeira. A palavra ‘material’ deriva do latim, onde significa “tronco de árvore”.

Entretanto, a competição de diferentes mercados em conjunto com o declínio das florestas tropicais irá tornar difícil fornecer as quantidades requisitadas de celulose a partir da madeira a preços razoáveis, desta forma, outros vegetais, além das árvores também são potenciais fontes de celulose, por exemplo, o linho, rami, juta e algodão. Outra possível e bastante promissora fonte de celulose são os resíduos agrícolas, como a palha de milho, casca de trigo, arroz e soja, bagaço de cana, casca de banana e fibra de coco (EICHHORN, S. J., et al., 2010). Além destes, existem também fontes de celulose não vegetais, como a celulose produzida por bactérias ou por tunicados (LEITNER, J., et al., 2007).

A celulose é classificada como um carboidrato, podendo ser sintetizada a partir de monossacarídeos ou hidrolisada a monossacarídeos. A unidade repetitiva do polímero de celulose é conhecida como celobiose e é composta por duas moléculas de glicose unidas por ligações β -1,4-glicosídicas (Figura 4). Devido a essa estrutura, a celulose estabelece fortes ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, tendo assim uma forte tendência a formar cristais, o que a torna insolúvel em água e na maior parte dos solventes orgânicos (EICHHORN, S. J., et al., 2010).

Figura 4. Unidade repetitiva da celulose.



FONTE: EICHHORN, 2010.

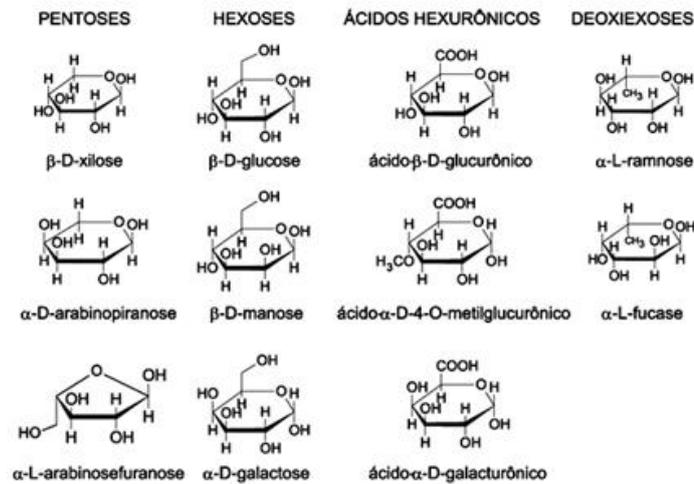
O tecido de origem vegetal encontra-se na natureza como uma espécie de compósito de fibras de celulose mantidas coesas com uma matriz de lignina e hemicelulose, que serve como proteção mecânica e contra o ataque de microorganismos (JAYARAMAN, K., 2003). Em sua composição são encontrados também compostos inorgânicos, como sílica, e compostos orgânicos menores, como pectinas, carboidratos simples, terpenos, alcalóides, saponinas, polifenólicos, gomas, resinas, gorduras e graxas, entre outros, os quais são chamados de extrativos e são facilmente extraíveis com solventes (ARAUJO, J. R.; WALDMAN, W. R.; DE PAOLI, M. A., 2008), (MOHAN, D.; PITTMAN, C.U.; STEELE, P. H., 2006).

Apesar do teor de extrativos ser, em geral, relativamente baixo em relação à massa total da fonte de celulose a ser usada, na maioria dos casos sua remoção total não é alcançada com sucesso no processo de polpação da celulose. Dessa forma, os extrativos lipofílicos podem se aglomerar durante as próximas etapas do processamento da pasta de celulose formando incrustações. Portanto, etapas de extração antes da polpação são necessárias para evitar problemas em etapas posteriores do processo, pois essas incrustações provocam redução na produção, aumento de gastos com manutenção e diminuição expressiva da qualidade do produto final (MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO E. A.; MELO, C., 2005).

A hemicelulose é composta por diferentes tipos de polissacarídeos de massas moleculares relativamente baixas, com estruturas aleatórias e altamente ramificadas. Ao contrário da celulose, que apresenta apenas ligações β -D-glicose, a hemicelulose é formada por polímeros nos quais, condensadas aleatoriamente, estão presentes diversas unidades de açúcar, tais como, a manose, xilose, ácido glucorônico e glicose, entre outros. A Figura 5 mostra exemplos de algumas dessas moléculas formadoras da hemicelulose (FENGEL, D.; WEGENER, G., 1989).

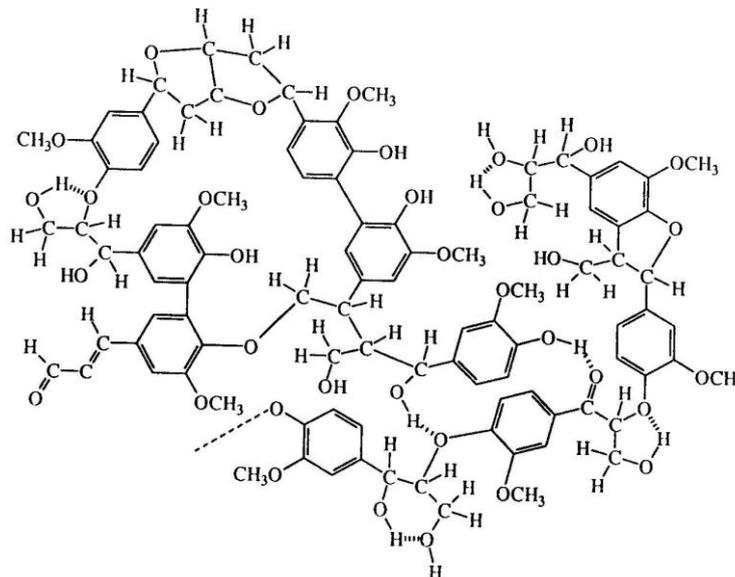
A lignina é uma macromolécula de estrutura complexa, tendo como base polifenóis e é formada por ligações cruzadas α -aril éter e β -aril éter. Esse composto é responsável, em parte, pela resistência mecânica dos compostos lignocelulósicos, atuando como um cimento entre as fibras de celulose e como agente enrijecedor em seu interior. Existem ligações covalentes entre a lignina e os constituintes da celulose e da hemicelulose, o que aumenta consideravelmente a força de adesão entre as fibras da celulose e essa resina (JOHN, M. J., THOMAS, S., 2008). A Figura 6 mostra uma das possíveis estruturas da lignina.

Figura 5. Algumas das bases formadoras da hemicelulose.



FONTE: FRENGEL, 1989.

Figura 6. Uma possível estrutura para a lignina.

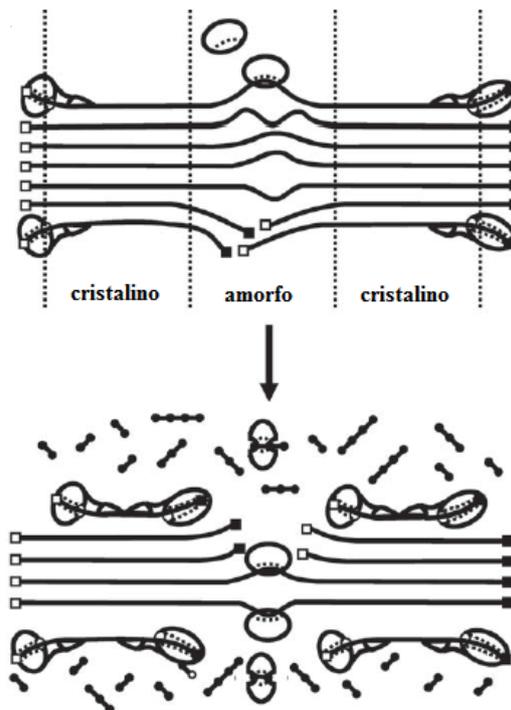


FONTE: INFO ESCOLA, 2010.

As fibras da celulose são compostas de microfibrilas resultantes do arranjo das cadeias de celulose e são constituídas de regiões cristalinas altamente ordenadas e de regiões amorfas. As regiões cristalinas são resultantes da polimerização por processo enzimático e das pontes de hidrogênio inter- e intra moleculares existentes na celulose, enquanto as regiões amorfas são resultado de alterações no processo de cristalização dessa polimerização, que levam a uma formação desordenada.

A porção cristalina pode ser isolada por um processo simples de hidrólise controlada, onde a parte amorfa, por não ser ordenada e conseqüentemente menos compactada, irá sofrer hidrólise mais rapidamente, o que possibilita essa separação. O resultado desse processo será cristais de celulose de proporções nanométricas conhecidos como *whiskers*. A Figura 7 ilustra os dois tipos de celulose e essa quebra preferencial da porção amorfa.

Figura 7. Ilustração da porção amorfa e da porção cristalina da celulose, assim como alterações resultantes de sua hidrólise.



FONTE: adaptado de VAN ZYL, 2011.

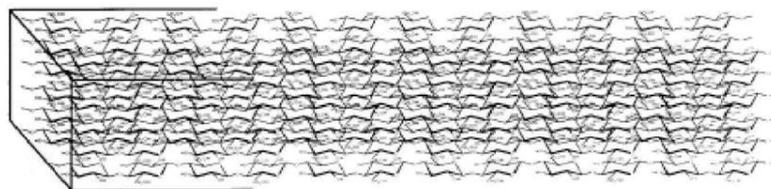
2.3. NANOCRISTAIS DE CELULOSE (*WHISKERS*)

Os cristais de celulose são também conhecidos na literatura como nanofibras, nanocelulose, nanofibrilas, nanocristais de celulose, ou *whiskers*. O termo *whiskers* é usado para designar qualquer nanopartícula cristalina alongada, já o termo *nanofibrila*, deve ser usado somente para designar nanopartículas longas e flexíveis que alternam porções cristalinas e amorfas. Ou seja, o termo não é utilizado corretamente para designação desses

monocristais, porém é muito encontrada essa associação na literatura (EICHHORN, S. J., et al., 2010).

Esses *whiskers* nada mais são que monocristais altamente perfeitos de dimensões nanométricas, formados pela porção cristalina da celulose, constituídos de longas fibras de alta resistência mecânica, que recebem esse nome por se parecerem com bigodes de gato (HAO X. Y., et al. 2005). Devido às suas dimensões nanométricas, nanocompósitos preparados com base nesses cristais apresentam algumas propriedades únicas, quando comparados aos seus análogos de dimensão da ordem de micrômetros.

Figura 8 Ilustração de um nanocristal de celulose.



FONTE: adaptado de SCRIBD, 201-.

Os nanocristais de celulose vêm sendo muito estudados principalmente para sua utilização na produção de nanocompósitos, com o intuito de proporcionar ganho nas propriedades mecânicas e térmicas desses materiais (EICHHORN, S. J., et al., 2010). Os *whiskers* apresentam vantagens em relação a outros materiais nanoestruturados, como o baixo custo de matéria-prima, sendo obtidos de fontes renováveis, bem como características diversas, dependendo do seu substrato de origem e propriedades mecânicas que podem ser comparadas as de nanotubos de carbono e de outras nanofibras inorgânicas (NOORANI, S.; SIMONSEN, J.; ATRE, S., 2007), (STURCOVA, A.; DAVIES, G.R.; EICHHORN, S.J.; 2005).

Dependendo da fonte de onde são extraídos e também de acordo com o processo de extração utilizado, esses nanocristais apresentam algumas variações, como, por exemplo, a razão de aspecto (L/d , onde L é o comprimento da fibra e d sua espessura) que pode chegar a valores em torno de 100 (SAMIR, W. A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A., 2005). Os efeitos dos diferentes modos de preparo das nanofibras têm sido estudados por diversos autores, Dong e seus colaboradores (1998), por exemplo, constataram que o aumento do tempo de hidrólise diminui o comprimento das nanopartículas e causa um aumento na carga

superficial, em decorrência do aumento da extensão do processo de sulfonação da superfície dos cristais de celulose. Outros autores relatam, também, que além da diminuição do comprimento das fibras, o tempo de hidrólise diminui a polidispersão dos nanocristais, sendo que a razão ácido/polpa associado aos diferentes tempos de hidrólise tem um efeito similar (SAMIR, W. A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A., 2005) .

2.4. NANOCOMPÓSITOS

Nanocompósitos são, por definição, materiais onde estão incorporadas partículas de dimensões nanométricas em uma matriz de um determinado material. O resultado da adição dessas partículas é uma melhoria considerável nas propriedades deste material, que podem ser mecânicas, térmicas, propriedades de barreira, óticas ou na condutividade elétrica (AZONANO: Articles, 2012).

Com o intuito de produzir nanocompósitos totalmente biodegradáveis, tanto a matriz polimérica quanto o nanoreforço devem ser de fontes totalmente renováveis e biodegradáveis. Os whiskers de celulose têm atraído significativamente a atenção durante a última década, para serem usados como reforços em nanocompósitos de diferentes polímeros.

A utilização dos whiskers de celulose como reforço em matrizes poliméricas é um novo campo na nanotecnologia e com isso ainda existem muitos obstáculos a serem vencidos. Primeiramente esses nanocristais de celulose não são produzidos industrialmente, de forma que a utilização de tensoativos, enxertia de poli (etileno glicol) e silanização parcial. Entretanto, estas duas últimas modificações são bastante complexas, além de ter sido demonstrado que os nanocristais modificados têm menor poder de reforço do que os não modificados (PETERSSON, L.; KVIEN, I.; OKSMAN, K.; 2007).

As principais formas de obtenção de nanocompósitos com whiskers de celulose relatadas na literatura consistem em incorporar fisicamente nanocristais em suspensão em diferentes solventes à matriz polimérica.

Se a matriz polimérica não é solúvel em água, é necessário dispersar os nanocristais no mesmo solvente orgânico no qual o polímero é solúvel.

Partindo-se dos nanocristais dispersos em água, pode-se efetuar um processo de troca de solvente, até chegar-se a suspensão dos nanocristais no solvente orgânico. Essa suspensão é misturada, até total homogeneização com a solução do polímero em igual solvente. A seguir a solução é vertida sobre uma superfície lisa (como por exemplo, uma placa de Petri) deixando-se evaporar lentamente o solvente a temperatura ambiente até a formação de um filme. Esse processo é denominado comumente film casting.

Outra possibilidade consiste em sublimar a água através do processo de liofilização e, após, dispersar os nanocristais em solvente orgânico podendo-se empregar *casting* ou incorporar os nanocristais diretamente ao polímero por compressão ou extrusão (HAJJI, P., et al., 1996)

A literatura relata a obtenção de um organogel com os *whiskers* em solvente orgânico. Esse gel é obtido diretamente com os nanocristais em suspensão aquosa, os quais são submetidos a ultrassom e em seguida gelificados por meio de troca de solvente miscível com um solvente aquoso. Nesse gel os *whiskers* estão dispersos e podem ser incorporados mais facilmente à matriz polimérica (CAPADONA, J. R., et al., 2007) .

Atualmente a literatura relata que na maior parte dos nanocompósitos obtidos por *casting* foram utilizados solventes de alto impacto ambiental, como por exemplo, tolueno e clorofórmio. Alguns autores fazem tratamentos prévios dos *whiskers* a fim de alcançar uma maior dispersão dos nanocristais em solventes orgânicos.

Petersson e colaboradores (2007) utilizam um tratamento com terc butanol e surfactante, seguido de liofilização dos cristais e adição de clorofórmio. Após a adição do solvente, para melhorar a dispersão, a suspensão é sonificada. Outros autores usam ainda, por exemplo, enxertia da superfície dos nanocristais com caprolactona (LIN, N., et al., 2009) e modificação superficial com anidrido maleico (PANDEY, J.K., et al., 2009), utilizando clorofórmio como solvente. Siqueira et al utiliza tratamento prévio dos *whiskers* com enxertia de n-dodecil isocianato e troca de solvente de água para tolueno para incorporar as nanocargas à policaprolactona (SIQUIERA, G., BRAS, J., DUFRESNE, A., 2009).

Entretanto, chegou-se à conclusão que, apesar de os nanocristais modificados apresentarem uma dispersão melhor na matriz polimérica, as propriedades mecânicas são iguais ou inferiores às encontradas para os *whiskers* sem tratamento, mas ainda assim

superiores às propriedades do PLA puro (PETERSSON, L.; KVIEN, I.; OKSMAN, K.; 2007 (PANDEY, J.K., et al., 2009), (LIN, N., et al., 2009).

Nanocompósitos com whiskers modificados com anidrido maleico apresentaram ainda diminuição da temperatura de degradação, tendência acentuada com o aumento da proporção de nanocristais na matriz polimérica, também notada para *whiskers* sem modificação (PANDEY, J.K., et al., 2009). Nanocompósitos de poli (ácido lático) com nanocristais de celulose apresentaram diminuição na temperatura de amolecimento e na temperatura de transição vítrea, quando comparados a matriz polimérica pura (PANDEY, J.K., et al., 2009), (LIN, N., et al., 2009).

Acredita-se que outra opção para obtenção desses nanocompósitos seria a dispersão dos nanocristais em uma matriz polimérica fundida através de agitação mecânica, ou seja, através de um processo de extrusão. Porém poucos estudos têm sido relatados em relação à produção de nanocompósitos por processo de extrusão devido a natureza hidrofílica dos polissacarídeos, que provoca uma aglomeração irreversível durante a secagem. Isso ocorre porque se formam ligações de hidrogênio entre a porção amorfa do polímero e as nanopartículas. Dessa forma, foi relatada a preparação de nanocompósitos de PLA com *whiskers* de celulose através do bombeamento da suspensão de nanocristais na matriz polimérica fundida durante o processo de extrusão. Outra tentativa foi a de usar álcool polivinílico (PVA) como compatibilizante para promover a dispersão dos nanocristais na matriz de PLA (DUFRESNE, A., 2010).

Outro fator limitante na produção desses nanocompósitos de PLA por extrusão é o fato de a temperatura de degradação dos *whiskers* ser bastante variável conforme a fonte do material, sendo em alguns casos menor do que a temperatura de processamento do PLA. Dessa forma os parâmetros de processos devem ser cuidadosamente controlados, para minimizar a degradação dos *whiskers* de celulose, resultante das tensões de cisalhamento e da temperatura envolvida (MOON, R. J., et al, 2011) .

não estão disponíveis comercialmente; em segundo lugar sua obtenção é demorada e geralmente está associada a um baixo rendimento; por último, são reforços difíceis de serem incorporados em materiais que não são solúveis em água, devido às fortes interações entre eles provenientes das ligações de hidrogênio presentes entre os *whiskers*. O PLA produzido industrialmente, diferentemente do de fontes naturais, é insolúvel em água. Dessa forma os cristais de celulose devem ser transferidos para um solvente no qual o PLA é solúvel, a fim de

se obter filmes de nanocompósitos por *casting* (PETERSSON, L.; KVIEN, I.; OKSMAN, K.; 2007).

Para garantir a dispersão dos *whiskers* em outros solventes que não a água e consequentemente na matriz polimérica, alguns tratamentos tem sido utilizados, por exemplo,

3. SITUAÇÃO ATUAL

A soja tem se mostrado a cultura de maior produção no agronegócio brasileiro, com uma produção de aproximadamente 68 milhões de toneladas de grãos na safra 2009/2010 (IBGE, 2010), resultando em 7 milhões de toneladas de casca de soja. A casca de soja é usualmente utilizada na fabricação de ração para alimentação animal, porém em uma quantidade máxima de 10% em massa, devido ao seu alto teor de fibras, ou incinerada (MENEZES, R. R., et al., 2008), (SANTOS, J.W., et al., 2008) .

Esse subproduto apresenta quantidade apreciáveis de celulose, podendo variar entre 40 e 60% em massa, podendo ser utilizada para obtenção de celulose e *whiskers* de celulose, o que agrega valor a esse material, gerando ganhos para a economia do país. Utilizando-se o método de Segal, constatou-se que aproximadamente 70% da celulose encontrada na casca de soja está na sua forma cristalina, tendo grande potencial para a produção de *whiskers* de celulose a partir da mesma (CAMPELLO, M., 2009).

Os *whiskers* obtidos da casca de soja podem ser incorporados a diferentes matrizes poliméricas para fabricação de nanocompósitos. Como citado anteriormente nesse trabalho, um polímero promissor para fabricação de nanocompósitos com esses *whiskers* é o poli (ácido láctico), pois apresenta o maior potencial de produção entre os biopolímeros. No entanto, apresenta um alto custo, que é de aproximadamente US\$ 4,40/kg.

Em 1954, a empresa Dupont patenteou um processo de produção de PLA, onde o polímero apresentava maior massa molar do que o PLA produzido até então. Porém, sua suscetibilidade à reação com água diminuiu o interesse pelo mesmo e ele não foi mais estudado. Quando Kulkarni e colaboradores demonstraram que essa degradação poderia ocorrer *in vivo*, houve grande interesse da área médica pelo material (MOTTA, A. C., DUEK, E. A. R., 2006).

No final da década de 80 as empresas Dupont, Cargill e Coors Brewing (Chronopol) fizeram grandes esforços para a produção de PLA *commodity*. Em 2000 foi criada uma *joint venture* Cargill Dow LLC, denominada NatureWorks®. O objetivo da junção da Dow Chemical e da Cargill é produzir PLA em escala comercial e desenvolver produtos com o mesmo. Hoje a NatureWorks® é a maior produtora mundial de PLA, com uma produção de 140 mil toneladas por ano.

Apesar do mercado ainda bastante restrito, não há excedentes de produção do PLA, pelo contrário, há necessidade do aumento da capacidade produtiva. A NatureWorks® pretende abrir uma segunda fábrica, provavelmente fora dos EUA, ao final de 2013/ início de 2014 (BIO-POL BLOG, 2010) .

4. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo a obtenção de nanocompósitos biodegradáveis de poli (ácido lático) e nanocristais de celulose obtidos a partir da casca de soja, com um processo totalmente livre de cloro. A obtenção desses nanocompósitos visa o aumento de algumas propriedades mecânicas e modificação das propriedades térmicas do PLA, aumentando assim sua gama de aplicações, principalmente na área da medicina.

Para produção dos nanocompósitos, propõem-se a extração da celulose da casca de soja através de um processo de multietapas. A partir dessa celulose purificada obtida visa-se isolar os *whiskers* a fim de utilizá-los para produção dos nanocompósitos. Após conclusão destas etapas, os *whiskers* serão introduzidos na matriz polimérica através de um processo de *casting*.

5. PROPOSTA TECNOLÓGICA

A proposta tecnológica desse trabalho é a obtenção de um nanocompósito totalmente biodegradável e biocompatível utilizando PLA e *whiskers* de celulose obtidos da casca de soja, através de um processo totalmente livre de cloro, utilizando insumos de baixo impacto ambiental. Esses nanocompósitos devem apresentar propriedades térmicas e mecânicas adequadas para sua utilização principalmente na área médica, como por exemplo, na fabricação de peças para implantes e tecidos.

Os materiais foram escolhidos levando em conta a não toxicidade, biodegradabilidade e biocompatibilidade do PLA, assim como dos nanocristais de celulose. O impacto ambiental dos insumos utilizados também foi de grande importância para a escolha dos mesmos. Dessa forma, optou-se por um processo de extração da celulose ecologicamente correto e um solvente de baixo impacto ambiental para produção dos filmes por *casting*, visando principalmente utilizar um solvente não clorado e não aromático.

Se os resultados esperados forem atingidos, teremos um processo de produção desse material ambientalmente mais favorável, que vai ao encontro da tendência global com a preocupação com o meio ambiente, assim como a própria proposta do PLA, que é sua biodegradabilidade.

6. METODOLOGIA

6.1. MATERIAIS

Foi utilizado poli (ácido lático) na forma de *pellets*, produzido pela NatureWorks, distribuído no Brasil pela Cargill Brasil, uma das empresas co-fundadoras da NatureWorks juntamente com a DOW. Casca de soja foi gentilmente cedida pela empresa Solae do Brasil. Foram utilizados também, hexano (Fmaia, Brasil), etanol (Fmaia, Brasil), hidróxido de sódio (Labsynth, Brasil), peróxido de hidrogênio (CAQ Química, Brasil), ácido nítrico (Fmaia, Brasil), ácido sulfúrico (CAQ Química, Brasil), ácido acético (CAQ Química, Brasil), tetraacetileno-diamina (TAED) (Acros Organics), tetraidrofurano (THF) (Fmaia, Brasil) e dodecil sulfato de sódio (SDS) (Acros).

6.2. OBTENÇÃO DA CELULOSE

A metodologia que se segue foi feita conforme artigo publicado previamente por Simone M.L. e colaboradores (ROSA, S. M. L. et al., 2012).

A casca de soja foi primeiramente submetida à extração por Soxhlet para remoção de pectina, cutina, suberina e demais substâncias indesejáveis ao processo. Utilizando três diferentes solventes em ordem crescente de polaridade: hexano, etanol e água.

Em seguida o material é submetido à polpação em autoclave (Stermax, Modelo 12 EHD) para retirada da maior parte da lignina e da hemicelulose presentes na casca de soja. O tratamento é feito com uma solução de 5% (m/v) de NaOH durante um tempo de 15 minutos, a uma temperatura de 121° C e pressão de 2 atmosferas.

Após esse processo a polpa é submetida a duas etapas de branqueamento para a remoção do restante de lignina e de hemicelulose. A primeira etapa de branqueamento é feita utilizando uma solução de peróxido de hidrogênio 2% e TAED (Tetraacetileno-diamina) 0,2%, em pH 12, por 12 horas a 48 °C. A segunda etapa de branqueamento é realizada utilizando uma solução de ácido acético 80% (v/v) e ácido nítrico concentrado (70%) a 120°

C durante 30 minutos. Após o término da reação o material é lavado com etanol e água sucessivas vezes e seco em estufa até massa constante.

6.3. ISOLAMENTO DOS *WHISKERS* DE CELULOSE

A celulose purificada é misturada com ácido sulfúrico 64% (m/m) na proporção de 1:8,75 (g/ mL) na temperatura de 45 °C durante 90 minutos. A reação de hidrólise é interrompida com a adição de água gelada. A suspensão é então colocada em membrana de diálise (Fisher, *cut-off* 10.000-14.000 Da) e imersa em água, até pH neutro para remoção do ácido sulfúrico em excesso. Em seguida a suspensão de *whiskers* é submetida a 15 minutos de ultrassom (Thornton, Model USC-1400), colocada em um recipiente apropriado para uso no equipamento de liofilização e armazenada em freezer. Após estar totalmente congelada é então liofilizada em câmara de liofilização (liofilizador Termofisher, modelo Micromoduly YO-115).

6.4. PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DE POLI (ÁCIDO LÁTICO) E *WHISKERS* DE CELULOSE

Os nanocompósitos foram preparados por *casting* utilizando tetraidrofurano (THF) como solvente. Para preparação das amostras foram realizados três diferentes procedimentos, a fim de melhorar a dispersão dos nanocristais na matriz polimérica e comparar as propriedades do compósito conforme cada processo. Em todos os processos foram feitos quatro diferentes de filmes, um filme sem a adição de *whiskers* (branco), e três filmes utilizando 3, 5 e 7% de reforço em massa respectivamente.

No primeiro processo, denominado de tentativa 1 (T1), foram utilizados 0,8 g de PLA e 15 ml de THF. O THF foi adicionado ao polímero em frascos fechados e os sistemas ficaram 3 horas sob agitação mecânica a uma temperatura de aproximadamente 50 °C. Concomitantemente as quantidades respectivas a 3, 5 e 7% de *whiskers* liofilizados foram colocadas em 10 ml de THF cada uma e deixadas em ultrassom por um período de três horas.

Após a completa dissolução do polímero foram adicionadas as suspensões de *whiskers* em THF. As misturas ficaram sob agitação vigorosa por um período de 30 minutos. Em seguida, foram colocadas em placas de Petri e deixadas a temperatura ambiente para evaporação do solvente até massa constante.

A segunda tentativa (T2) foi realizada utilizando 2g de PLA e 30 ml de THF. O tempo e as condições para solubilizar o polímero foram iguais ao primeiro procedimento. Assim como na tentativa 1 as quantidades respectivas de nanocristais foram adicionadas a 10 ml de THF, porém o tempo em ultrassom foi de 2 horas. Em seguida, a suspensão de *whiskers* em THF foi adicionada à solução polimérica e a mistura permaneceu sob agitação por 30 minutos. Passado o tempo de agitação, a sistema foi deixado no ultrassom por mais 1 hora. Ao término desse período permaneceram agitando por mais meia hora e então foram depositadas sobre placas de Petri, seguindo o mesmo procedimento da primeira tentativa.

A terceira tentativa (T3) utilizou as mesmas quantidades de amostras que a T2, porém com adição de 1% em massa do surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS). Nesse processo, a solução de *whiskers* e a de SDS em THF foram colocadas no ultrassom por um período de 2 horas e meia e em seguida foram misturadas, tendo permanecido sob agitação mecânica por mais uma hora. Após, foram colocadas sobre as placas de Petri e deixadas secar a temperatura ambiente.

6.5. CARACTERIZAÇÃO DOS *WHISKERS*

6.5.1. Espalhamento de Luz

A técnica de espalhamento de luz despolarizada e polarizada foi utilizada para comprovar a obtenção dos nanocristais e calcular seus coeficientes de difusão rotacional e translacional, respectivamente, a fim de calcular seu tamanho médio através do método computacional de Broersma. O equipamento utilizado foi um espectrômetro de espalhamento de luz (Brookhaven Instruments), equipado com um laser He-Ne (Coherent) de comprimento de onda 632 nm. A suspensão aquosa de *whiskers* foi diluída na proporção de 1:4 e colocada em uma cubeta de vidro, que por sua vez foi inserida em uma cuba óptica contendo decalina, com sistema de termostatização. Todas as análises foram realizadas na temperatura de 25°C.

O polarizador foi calibrado utilizando tolueno, até obtenção de um valor de razão de despolarização (razão entre a intensidade de luz espalhada despolarizada (I_{VH}) e polarizada (I_{VH})) concordante com o valor tabelado para essa substância (LEITE, R. C. C., MOORE, R. S., PORTO, S. P. S., 1964).

Os dados obtidos através do espalhamento de luz, foram tratados utilizando o programa Microcal Origin 8.5. Esses dados foram importados para o software Origin, onde, a partir da função de correlação da intensidade foi calculada a função de correlação do campo elétrico, a qual foi ajustada por um duplo decaimento exponencial. Após esse tratamento, utilizando o tempo de relaxação mais curto referente a um *whisker* isolado, foi calculada a frequência de relaxação gamma (Γ) e os vetores de espalhamento (q^2) para cada ângulo. O tratamento foi realizado tanto para os dados obtidos para a geometria VH (espalhamento despolarizado) quanto para geometria VV (espalhamento polarizado). O vetor de espalhamento é dado pela seguinte equação:

$$q^2 = 4\pi\eta/\lambda \text{sen}(\theta/2)$$

Com posse desses dados, foram feitos gráficos de $\Gamma x q^2$ para cada uma das geometrias, os quais mostraram boa linearidade na dependência da frequência com o vetor de espalhamento, permitindo o ajuste dos pontos por uma regressão linear. A partir da intersecção da reta do gráfico feito com os dados de espalhamento da luz despolarizada (geometria VH), foi obtido o coeficiente de difusão rotacional (Θ). O coeficiente de difusão translacional foi calculado pela inclinação da reta do gráfico obtido através do espalhamento de luz polarizada (geometria VV).

Através do método de Broersma, os *whiskers* de celulose foram aproximados a cilindros rígidos em solução diluída, relacionando os coeficientes de difusão rotacional e translacional com o comprimento do cilindro (L), seu diâmetro (d) e a viscosidade do solvente (η) (BORSALI, R., et al., 2003, p. 24). O coeficiente de difusão translacional, D, é dado pela seguinte equação:

$$D = \frac{(k_b T)}{(3\pi\eta L_{translacional})} [\delta - (1/2)(\gamma_{\parallel} + \gamma_{\perp})]$$

Onde:

$$\delta = \ln(2L/d)$$

$$\gamma_1 = 0,807 + 0,15/\delta + 13,5/\delta^2 - 37/\delta^3 + 22/\delta^4$$

$$\gamma_{\perp} = -0,193 + 0,15/\delta + 8,1/\delta^2 - 18/\delta^3 + 9/\delta^4$$

E o coeficiente de difusão rotacional é dado por:

$$\theta = \frac{(k_b T)}{(3\pi\eta L_{rotacional})} [\delta - \xi]$$

Onde

$$\xi = 1,14 + 0,2/\delta + 16/\delta^2 - 63/\delta^3 + 62/\delta^4$$

6.5.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM 1200 FxII para a caracterização morfológica dos nanocristais. Uma gota das amostras de *whiskers* em suspensão aquosa foi colocada sobre um *grid* de carbono sobre cobre de 400 *mesh* e contrastadas utilizando uma solução 2% de acetato de uranila.

6.5.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

Foram utilizados 17 mg de amostras de casca de soja bruta, celulose microcristalina e de *whiskers* de celulose. As amostras foram aquecidas até 700 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. em atmosfera de nitrogênio, num fluxo de 50ml/min. As análises foram

realizadas em um analisador térmico TA Instruments, modelo TGA Q5000 IR, cuja microbalança tem uma precisão de $\pm 0.1 \mu\text{g}$, permitindo a utilização de amostras com massas de até 100mg.

6.6. CARACTERIZAÇÃO DO POLÍMERO (PLA)

6.6.1. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A fim de obter os valores médios de massa molecular do PLA utilizado no presente trabalho, foi utilizada a técnica de GPC. As análises foram realizadas em um equipamento da marca Viscotek modelo V2001 equipado com detector TDA 302. A fase móvel utilizada foi tetraidrofurado (THF) em um conjunto de colunas HR4E, HR4, HR3 e HR2. A temperatura da coluna foi de 45 °C.

6.6.2. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR-ATR)

A fim de comprovar que o material utilizado trata-se de poli (ácido lático), as amostras sólidas foram caracterizadas através de espectroscopia de infravermelho por refletância total atenuada, utilizando um espectrofotômetro com transformada de Fourier, de modelo Nicolet 6700, operando na região de 4000 a 700 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} .

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1. CARACTERIZAÇÃO DOS *WHISKERS* DE CELULOSE

7.1.1. Espalhamento de Luz

A técnica de Espalhamento de Luz (LS) é baseada na interação da radiação visível com a matéria. Quando a luz, onda eletromagnética, incide sobre uma partícula menor que seu comprimento de onda ocorre uma polarização dessa onda na direção do campo elétrico da onda incidente. Essa partícula então passa a atuar como uma fonte secundária de emissão de radiação em todas as direções. Através de um detector, posicionado no ângulo de interesse, é possível medir a intensidade dessa radiação. Essa técnica se divide em duas, o Espalhamento de Luz Estático e o Espalhamento de Luz Dinâmico (SILVEIRA, N. P., GIACOMELLI, F. C., 2008, p. 93).

7.1.1.1. Espalhamento de Luz Estático

Utilizando o espalhamento estático, obteve-se a razão de despolarização (ρ_V), definida anteriormente neste trabalho como a razão entre a intensidade de luz espalhada despolarizada (I_{VH}) e a intensidade da luz espalhada polarizada (I_{VV}). Os *whiskers* de celulose têm a propriedade de despolarizar a luz sobre eles incidida, isso se deve a sua anisotropia. Essa razão de despolarização se mostra independente da fonte de onde os nanocristais são extraídos (BICA, C. I. D., et al., 2010). O valor obtido para a razão de despolarização dos *whiskers* de celulose obtidos a partir da casca de soja foi de 0,022, o que se mostra coerente com o ρ_V encontrado na literatura para *whiskers* oriundos da celulose de algodão (BICA, C. I. D., et al., 2006).

7.1.1.2. Espalhamento de Luz Dinâmico

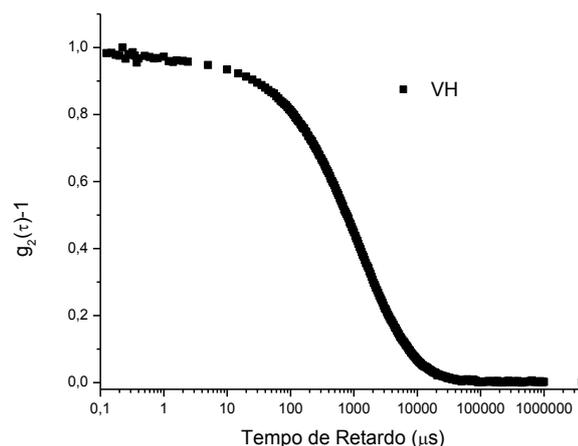
Com a técnica de Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS) é possível medir as flutuações no tempo da intensidade de luz espalhada, causadas pelo movimento Browniano das

partículas em solução. Esse movimento gera um alargamento do espectro de luz emitida pelas partículas, o qual se relaciona com seu coeficiente de difusão, o qual, por sua vez, relaciona-se ao tamanho e forma das mesmas. Esse alargamento espectral é muito pequeno para poder ser medido diretamente, dessa forma, ao invés de se utilizar o domínio da frequência, utiliza-se o domínio do tempo aplicando uma transformada inversa de Laplace, gerando uma função de autocorrelação $G(\tau)$.

$$G(\tau) = \langle i(t)i(t + \tau) \rangle$$

A Figura 9 mostra uma função de correlação obtida para *whiskers* de celulose da casca de soja com tempo de hidrólise de 90 minutos a um ângulo de espalhamento de 45° . Além da razão de despolarização coerente com a literatura, a obtenção dessa função de correlação também auxilia na comprovação da obtenção dos nanocristais, pois além do tempo de retardo ser referente ao de uma macromolécula, essa função foi obtida na geometria VH, indicando que as nanopartículas do sistema medido despolarizam a luz.

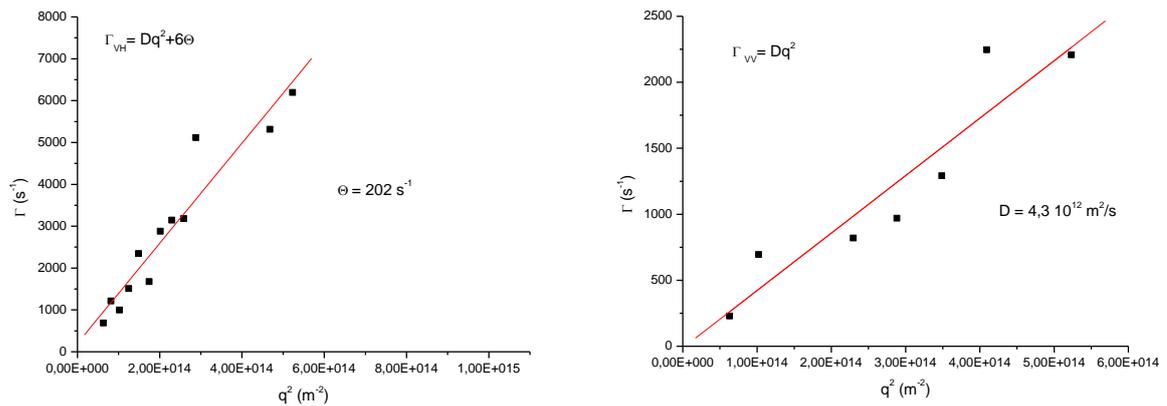
Figura 9. Função de correlação de intensidade para whiskers de CS preparados com 90 minutos de hidrólise para a um ângulo 45° .



Através dos dados coletados pelo DLS, obteve-se um coeficiente de difusão translacional (D) igual a $4,3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ e um coeficiente de difusão rotacional (Θ) igual a 202 s^{-1} , conforme mostrado na Figura 10. A esses dados foi aplicado o método de Broersma,

através do qual obtivemos um comprimento (L) igual a 427 nm e um diâmetro (d) igual a 3,6 nm.

Figura 10. Gráficos da frequência (Γ_{VH}) vs. vetor de espalhamento (q^2) e frequência (Γ_{VV}) vs. vetor de espalhamento (q^2), respectivamente.

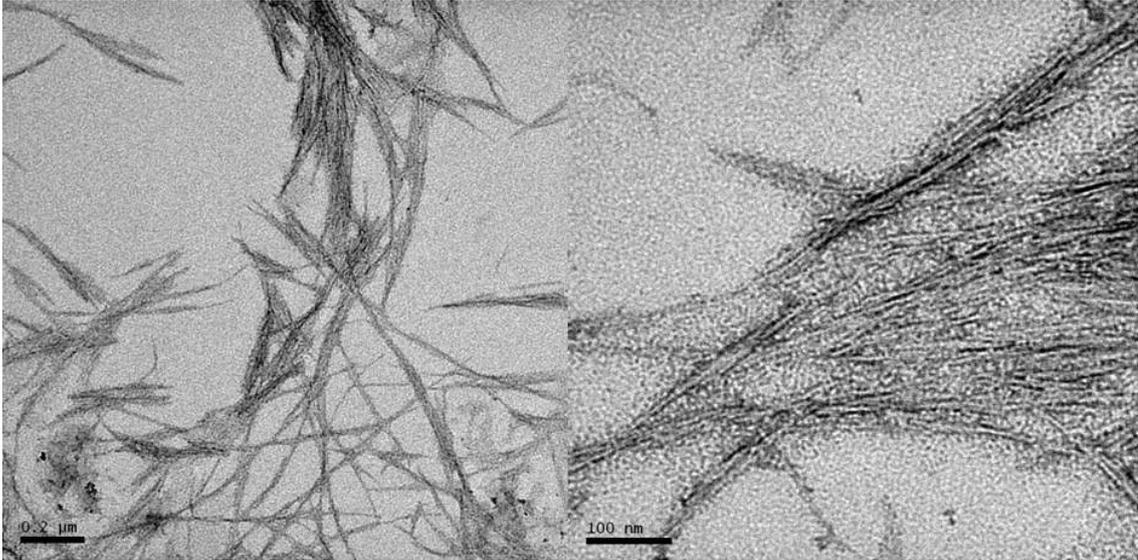


7.1.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Figura 11 mostra imagens de microscopia de transmissão dos whiskers de celulose obtidos com 90 minutos de hidrólise, com ampliações de 0,2 μm e 100 nm. Pode-se observar um emaranhamento das fibras devido, provavelmente, à alta concentração inicial das suspensões das amostras.

Observando a escala na figura da direita é possível perceber que o comprimento dos nanocristais está de acordo com o valor médio encontrado para o mesmo através da técnica de DLS.

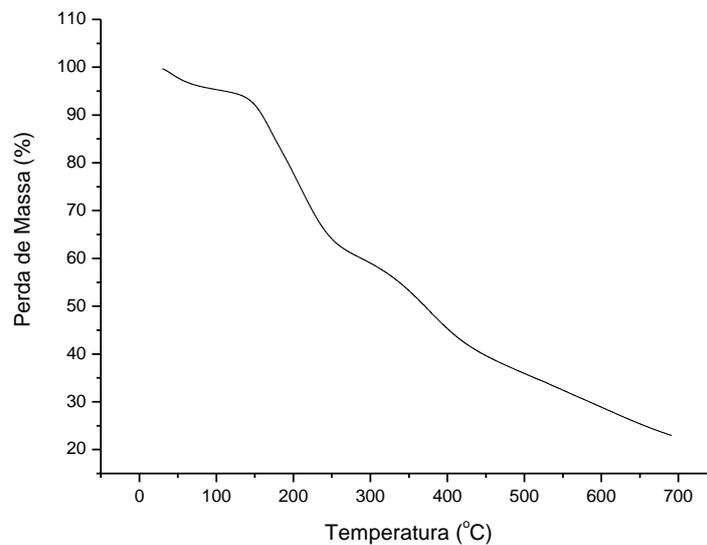
Figura 11 Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão dos whiskers de celulose obtidos com 90 minutos de hidrólise.



7.1.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 12 mostra a análise de TGA para os *whiskers* da casca de soja. Essa análise fornece informações sobre a estabilidade térmica e composição das amostras. Observa-se através da curva de TGA que a amostra apresenta uma perda inicial de massa, de 1% a 3%, em torno de 50 °C a qual é atribuída à evaporação de água. Um segundo evento inicia-se em torno de 136°C referente à degradação dos *whiskers*. Pode-se observar ainda um terceiro evento em torno de 210°C referente aos nanocristais não sulfatados e um quarto evento em 370°C que pode ser atribuído a decomposição das moléculas de celulose mais internas.

Figura 12. Curva da TGA dos Whiskers de celulose.



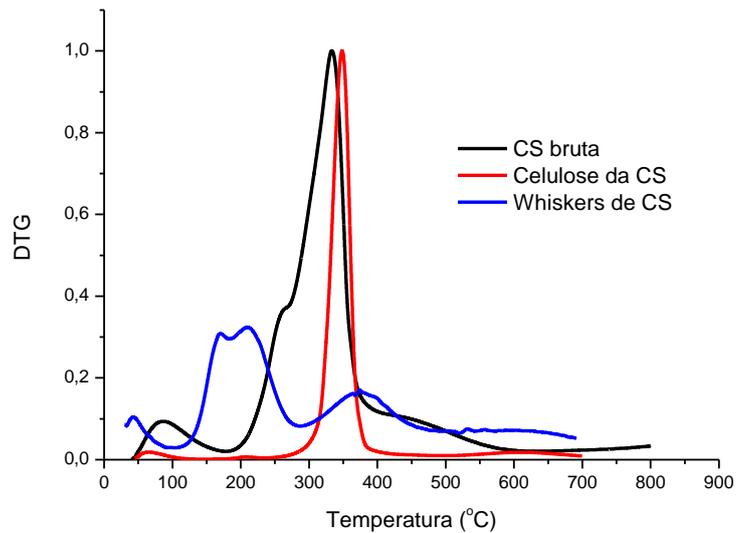
A fim de se ter uma discussão mais detalhada dos eventos térmicos presentes nos *whiskers* foi feito um gráfico de DTG (Análise Térmica Derivativa) dos *whiskers* da casca de soja, da celulose purificada e da casca de soja bruta. Esse gráfico é mostrado na Figura 13.

Nesse gráfico podemos observar claramente picos em torno dos 50 °C, os quais são atribuídos à perda de água. Segundo relatado na literatura, em atmosfera inerte, lignina e hemicelulose são os primeiros componentes a se degradar, iniciando por volta de 200°C. A hemicelulose sofre pirólise total a 315°C, enquanto a lignina persiste até 700°C (MORAN, J. I., et. al., 2008). Na curva referente à casca de soja bruta é possível observar um ombro em torno de 270°C, referente ao início da decomposição da hemicelulose e da lignina. A degradação da celulose inicia-se em torno de 300 °C e se estende até 400°C.

A curva referente aos whiskers evidencia os eventos discutidos para a curva de TGA. O fato de haverem três máximos na curva de degradação para os nanocristais pode ser justificado pela substituição de alguns dos grupos hidroxila da superfície do cristal por grupos sulfatos na hidrólise ácida, o que, segundo alguns autores, diminui a energia de ativação para a degradação da celulose cristalina, tornando-a menos resistente à pirólise. As porções menos sulfatadas degradam-se a temperaturas superiores, pois são termicamente mais estáveis. As moléculas de celulose internas do cristal são mais resistentes à pirólise por não terem tido contado com o ácido sulfúrico durante a hidrólise ácida, de forma que não foram sulfatadas, e

permanecem interagindo fortemente através de ligações de hidrogênio (MORAN, J. I., et. al., 2008).

Figura 13. Curvas de DTG para as amostras da casca de soja não tratada, celulose da casca de soja e dos WHCS.



7.2. CARACTERIZAÇÃO DO POLI (ÁCIDO LÁTICO)

A caracterização do PLA foi feita com fins exploratórios, uma vez que foi adquirido pronto, porém não se tinham as informações da ficha técnica do produto.

7.2.1. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A análise de Cromatografia por Permeação em Gel foi utilizada com o objetivo de saber a massa molar do polímero utilizado, uma vez que esse valor pode ter grande variação conforme o método de polimerização utilizado.

Os polímeros não apresentam um valor definido de massa molar e sim um valor médio com sua respectiva distribuição. Isto ocorre porque as reações de polimerização dificilmente

se desenvolvem sem que ocorram reações paralelas, de forma que as cadeias poliméricas não apresentam os mesmos tamanhos ao final da reação. Usualmente utilizamos três tipos de massas molares médias para polímeros. A Massa Molar Numérica Média (M_n), a Massa Molar Ponderal Média (M_w) e a Massa Molar Média Z (M_z), essa última é utilizada quando se pretende valorizar ainda mais o efeito das frações de massa molar mais alta. As massas molares médias do PLA utilizado nesse trabalho estão apresentadas na Tabela 1. O polímero apresentou ainda uma polidispersão, definida como M_w/M_n , de 1,56.

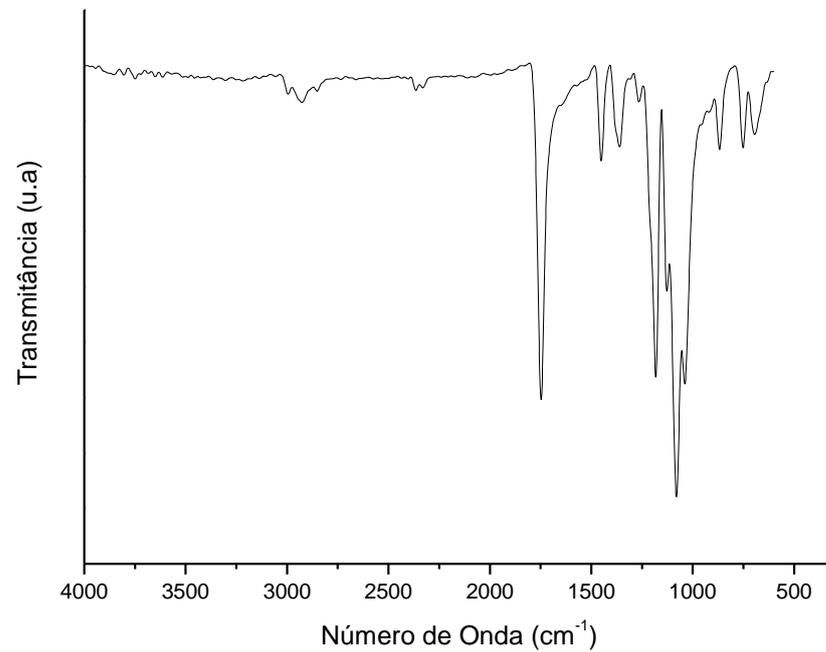
Tabela 1. Valores de massa molar médias do PLA.

Tipo de Massa Molar	Massa Molar (Dalton)
M_n	95000
M_w	148000
M_z	258000

7.2.2. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR-ATR)

A figura 14 mostra o espectro de infravermelho com reflexão total atenuada do poli (ácido lático). A banda encontrada em $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ é característica do estiramento axial da ligação C-H alifático e a banda em 1747 cm^{-1} é característica do estiramento axial da ligação C=O. Em 1451 cm^{-1} encontra-se uma banda referente à deformação angular da ligação CH_3 . Em 1358 cm^{-1} e 1263 cm^{-1} estão as bandas referentes às deformações angulares simétrica e assimétrica, respectivamente, da ligação C-H. Em 1183 cm^{-1} é visível a banda referente à deformação angular da ligação C=O e em 1130 cm^{-1} , 1079 cm^{-1} e 1040 cm^{-1} encontram-se as bandas referentes à deformação angular da ligação C-O. O espectro do PLA mostrado na Figura 14 está de acordo com o da literatura (GARLOTTA, D. A., 2001).

Figura 14. Espectro de FTIR-ATR do PLA.



7.3. CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

7.3.1. Aspecto Visual

Tanto os filmes obtidos na primeira tentativa (T1) quanto os filmes obtidos na segunda tentativa (T2) não apresentaram boa dispersão da carga, uma vez que os nanocristais de celulose não se dispersaram satisfatoriamente em THF. A fim de resolver esse problema foi feita uma terceira tentativa (T3) empregando um surfactante para aumentar a interação dos *whiskers* com o solvente e, conseqüentemente, melhorar sua dispersão na matriz polimérica.

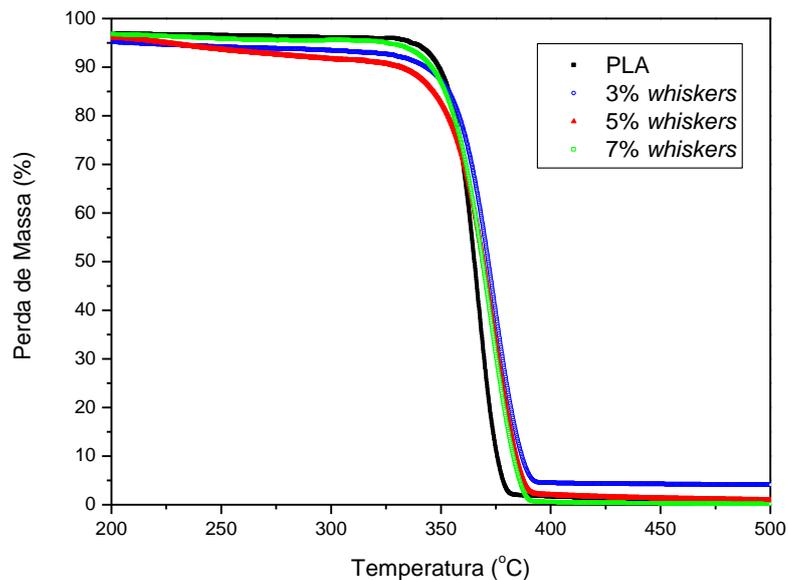
Nesse último experimento foi possível observar uma melhora considerável na dispersão das cargas. A quantidade de surfactante utilizada foi de apenas 1% em massa, uma vez que Petersson et al. (2007) utilizaram uma quantidade de 20 % em massa e observaram uma significativa perda no módulo de armazenamento do nanocompósito, o que pode ser explicado pela grande quantidade utilizada, o que causou uma diminuição da cristalinidade do material e aumento da porosidade.

A escolha do surfactante foi baseada na sua estrutura, uma vez que o dodecil sulfato de sódio é uma molécula pouco volumosa, pois o impedimento estérico do surfactante dificultaria a aproximação das moléculas de whiskers.

7.3.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 15 mostra as curvas de TGA para o PLA puro e para os nanocompósitos obtidos na terceira tentativa (T3), a qual emprega a uso de surfactante.

Figura 15. Gráfico de TGA do PLA puro e dos nanocompósitos obtidos na tentativa 3.



Na faixa de temperatura de 200 a 300°C pode-se observar que os nanocompósitos começaram a se degradar antes do PLA puro, o que pode ser explicado pelo fato de a temperatura de degradação dos *whiskers* ser inferior à do PLA. Nos nanocompósitos contendo de 3 e 5% de *whiskers*, nota-se uma perda maior de massa no início da degradação, enquanto para o nanocompósito contendo 7% de *whiskers* o início da degradação se aproximou do comportamento do PLA puro. As baixas concentrações de nanocargas flexibilizaram mais os

filmes e diminuíram a estabilidade térmica. Para melhor entender o ocorrido seria necessário preparar filmes com concentrações maiores que 7% de *whiskers*, a fim de investigar se essa tendência continua. Após a temperatura de 375 C, o final do processo de degradação para as amostras com *whisker* ocorreu em temperaturas maiores. Ou seja, em temperaturas mais altas a presença de nanopartículas cristalinas aumentou a estabilidade térmica nestas condições.

8. FABRICAÇÃO EM ESCALA INDUSTRIAL

Após as definições dos principais parâmetros para a obtenção do produto em escala laboratorial, foi proposto um processo de produção em escala industrial.

Nessa etapa foram realizados alguns ajustes nos equipamentos e parâmetros de processo, a fim de se obter um produto final com as mesmas características do produto obtido em laboratório.

No presente trabalho foi feita uma proposta para a produção de 1 tonelada por dia de nanocompósito, tendo assim uma produção mensal média de 20 toneladas.

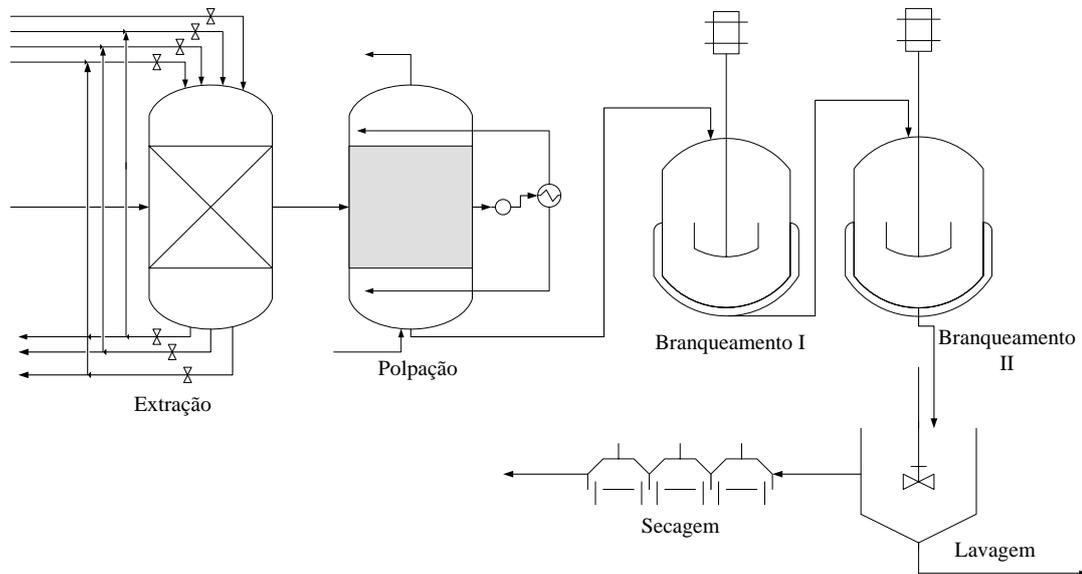
As esquemáticas do processo industrial foram feitas utilizando o software Microsoft Visio.

8.1. OBTENÇÃO DA CELULOSE A PARTIR DA CASCA DE SOJA.

A primeira etapa desse processo é a obtenção da celulose a partir da casca de soja. Esse processo é feito em batelada e segue as etapas conforme a representação esquemática do processo industrial na Figura 16.

Primeiramente, a casca de soja entra em um extrator sólido-líquido e fica acondicionada no meio do equipamento enquanto o líquido passa pela mesma, levando consigo as impurezas a serem retiradas. Esse extrator está equipado com quatro válvulas superiores, onde três delas irão liberar os solventes utilizados, cada um conforme a sequência exigida pelo processo. A quarta válvula libera ar seco, utilizado para secar a massa entre as trocas de solvente para minimizar a mistura dos solventes. Ou seja, nesse equipamento serão feitas as extrações utilizando hexano, etanol e água respectivamente. O número de ciclos de cada solvente deverá ser ajustado conforme necessidade durante o processo para que o solvente fique incolor ao final da extração.

Figura 16. Representação esquemática para obtenção de celulose em escala industrial a partir da metodologia totalmente livre de cloro.



Na parte inferior do extrator existem três válvulas para a retirada dos respectivos solventes. Ao sair do extrator, parte do solvente volta ao topo para continuar no processo de extração e parte dele é enviado para recuperação ou tratamento conforme necessidade.

A etapa de polpação acontece em um reator descontínuo com circulação forçada. Nesse reator, o sólido fica retido por uma peneira localizada na região central do equipamento e o licor é retirado por sucção do ponto médio do reator e devolvido ao sistema pela parte superior e inferior. A composição do licor é a mesma utilizada em laboratório, assim como a pressão de 2 atmosferas e a temperatura de 121°C.

A terceira etapa desse processo é o primeiro branqueamento, assim como realizado em laboratório, utilizando as mesmas condições de reação e as mesmas proporções de reagente. Essa etapa tem duração de 12 horas e acontece em um reator com agitação mecânica envolto em uma camisa de aquecimento, o qual é mantido a uma temperatura de 48 °C e pressão atmosférica.

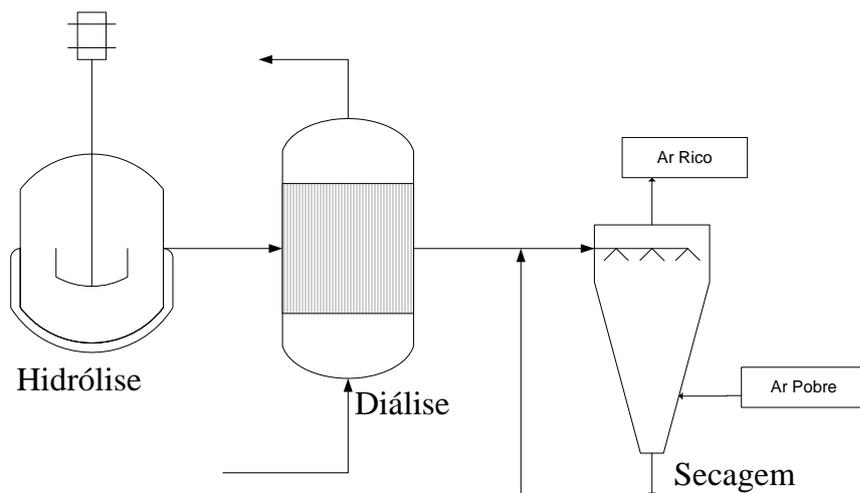
Em seguida a celulose passa para o segundo reator de branqueamento, no qual irá acontecer o branqueamento ácido. Esse reator, assim como o anterior, é equipado com agitação mecânica e uma camisa de aquecimento repleta de fluido térmico. Essa reação mantém os mesmos parâmetros de laboratório. Ao sair do reator ácido a celulose passa por

vaso agitado onde será lavada com água e etanol. Ao término da lavagem, segue por um secador e, após seca, pode seguir para a etapa de hidrólise.

8.2. OBTENÇÃO DOS *NANOWHISKERS* DE CELULOSE

Após a obtenção da celulose proveniente da casca de soja, segue-se à etapa de hidrólise a fim de isolar os nanocristais de celulose. Essa etapa está ilustrada na representação esquemática do processo industrial na Figura 17.

Figura 17. Representação esquemática da produção de whiskers de celulose.



Primeiramente, a celulose já branqueada proveniente da etapa anterior entra no reator de hidrólise, o qual está equipado com agitação mecânica e camisa de aquecimento. A reação deve ter um controle de temperatura rigoroso a fim de evitar a degradação da celulose na presença do ácido. As condições de reação são idênticas às utilizadas em laboratório. Ao término da reação, é adicionada uma quantidade de água gelada equivalente a 10 vezes o volume reacional.

Em seguida o material entra em um sistema de purificação com membranas, onde o material deve ficar envolto em membranas de diálise e água deionizada irá passar pelo

exterior das membranas a fim de carregar as impurezas consigo. Conforme ilustrado no equipamento da figura 12 a água deionizada entra pela parte inferior do equipamento e sai pelo topo do mesmo levando as impurezas. Essa água deve ser tratada para ser reutilizada no processo. O número de ciclos deve ser suficiente para que a água saia com pH neutro ao final do processo.

Depois de purificado, o material vai para um secador do tipo *spray dryer* para evitar degradação dos nanocristais. Esse equipamento conta com um atomizador que irá formar gotículas minúsculas contendo os *whiskers* para aumentar a superfície de contato. Conforme ilustrado, ar seco deve entrar na porção média do secador e sair saturado pelo topo do mesmo. O material, após o ciclo, sai pela parte inferior do secador e retorna ao topo a fim de se obter um material devidamente seco.

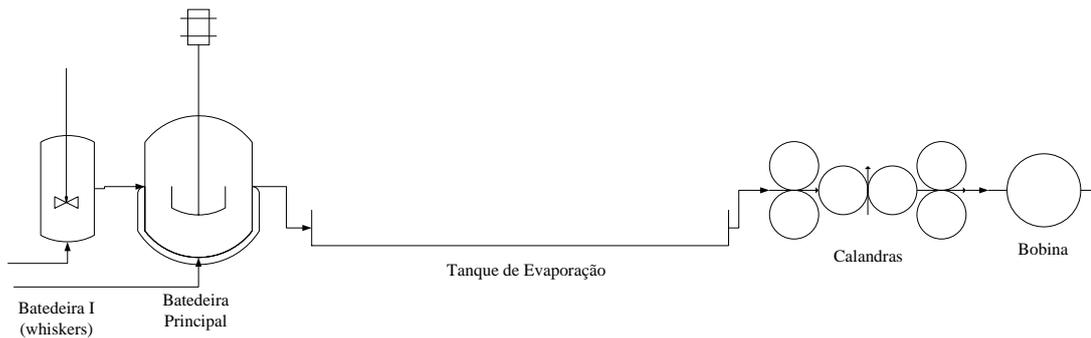
8.3. OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

A última etapa do processo é a fabricação por *casting* dos filmes de compósitos, uma vez que a temperatura de degradação dos nanocristais é inferior a temperatura de processamento do PLA, impossibilitando a obtenção desse material por extrusão. Nessa etapa os *whiskers* são adicionados ao solvente THF e o surfactante SDS em um tanque de mistura com agitação mecânica a temperatura ambiente, a fim de obter uma maior dispersão dos nanocristais. Concomitantemente, o PLA é colocado em uma bateadeira com camisa de aquecimento juntamente com a quantidade adequada de solvente. Essa mistura fica sob agitação até que o polímero esteja totalmente solubilizado. A temperatura da bateadeira deve ser em torno de 50°C, não podendo ultrapassar a temperatura de ebulição do THF.

Após total solubilização do polímero, o que leva em torno de 3 horas, a mistura contendo os *whiskers* é retirada do tanque com agitação e adicionada ao polímero em solução. Após a mistura do conteúdo na bateadeira, o aquecimento da mesma é desligado e o sistema fica sob agitação por mais 30 minutos. Passado o tempo para a mistura total dos componentes, a bateadeira é aberta e o conteúdo despejado em um recipiente plano a fim de evaporar o solvente e formar o filme de nanocompósito.

O conteúdo da bateadeira fica nesse recipiente até evaporação quase total do solvente, depois passa por um sistema de calandras equipadas com sopradores de ar quente para eliminar o restante do solvente e obtenção de espessura homogênea. Ao final, o filme é enrolado em uma bobina maior na qual é armazenado até sua comercialização.

Figura 18. Representação esquemática da fabricação dos nanocompósitos.



8.4. ANÁLISE DE CUSTOS DE INSUMOS

Efetuamos uma análise dos custos dos insumos necessários para cada uma das etapas do processo proposto. Essa análise não incluiu os gastos com a compra de equipamentos, com energia durante o processo, com a recuperação e tratamento de resíduos, assim como os custos com mão-de-obra. Portanto, não foi possível fazer uma avaliação completa de viabilidade econômica e de custo final do produto.

Essa análise foi baseada em uma produção de 1 tonelada por dia de produto final, ou seja, nas quantidades necessárias para essa produção. Conforme os resultados encontrados na literatura, pela fabricação de um nanocompósito contendo 7% em massa de *whiskers*. Primeiramente avaliamos os rendimentos em cada etapa, para em seguida estimarmos a quantidade necessária de matéria-prima e insumos. A Tabela 2 apresenta os rendimentos referentes às etapas de obtenção da celulose branqueada e dos nanocristais.

Tabela 2. Rendimento obtido em cada etapa do processo.

Etapa	Rendimento (%)
Extração	70%
Polpação	57%
Branqueamentos	80%
Hidrólise Ácida	40%

Com base nesses dados, temos que, para obtenção de uma tonelada de nanocompósitos são necessários 930 kg de PLA e 70 kg de *whiskers*. Para tanto, são necessários aproximadamente 550 kg de casca de soja diários, que após extração irão resultar em 385 kg de casca de soja livre de extrativos. Após a polpação, conforme rendimento citado na tabela 1, obtemos aproximadamente 219 kg de polpa de celulose, que irão resultar em 175 kg de celulose purificada. Após a hidrólise temos os 70 kg de *whiskers* de celulose necessários às etapas seguintes.

Conforme as quantidades de insumos utilizadas em laboratório, temos uma estimativa de quanto será necessário de cada insumo para chegar a esse produto em escala industrial.

São necessários 1800 litros de cada um dos solventes de extração, que, devido ao fato de serem recuperados e o ciclo ser fechado, serão amortizados no período que se considera necessário a troca de inventário, ou seja, um ano de operação (240 dias), dessa forma o custo diário em solventes será calculado em cima de 7,5 litros. Os valores de cada insumo foram obtidos através de várias empresas fornecedoras que foram encontradas no *site* da Associação Brasileira de Indústrias Químicas. As quantidades necessárias e o custo gerado com a compra de cada insumo são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Relação dos custos dos insumos em cada etapa do processo produtivo.

Etapa	Insumo	Quantidade	Custo por kg/L	Custo Total (Reais)
Extração	Hexano	7,50 L	1,78	13,35
Extração	Etanol	7,50 L	1,38	10,35
Extração	Água	7,50 L	0,05	0,38
Polpação	Hidróxido de sódio	1790,00 kg	2,50	4475,00
Polpação	Água	35800,00 L	0,05	1790,00
Branqueamento I	Água	4485,00 L	0,05	224,25
Branqueamento I	Peróxido de Hidrogênio	109,50 L	9,04	989,88
Branqueamento I	TAED	10,95 kg	8,64	94,61
Branqueamento II	Água	1445,40 L	0,05	72,27
Branqueamento II	Ácido Acético	5781,60 L	3,13	18096,40
Branqueamento II	Ácido Nítrico	876,00 L	1,50	1314,00
Hidrólise	Água	985,75 L	0,05	49,30
Hidrólise	Ácido Sulfúrico	528,00 L	0,30	158,40

Para a produção dos nanocompósitos é necessário, além da produção dos *whiskers* de celulose, importar o PLA. A Tabela 4 mostra os custos dos insumos utilizados na etapa de obtenção dos nanocompósitos, assim como o preço do PLA.

Tabela 4. Relação dos custos dos insumos em cada etapa do processo produtivo.

Insumo	Quantidade	Custo por kg/L	Custo Total (Reais)
THF	7,90 L	14,85	117,25
SDS	9,30 kg	3,27	30,41
PLA	930,00 kg	8,15	7579,5

O THF, assim como os demais solventes, será recuperado, dessa forma sua amortização é feita no período de um ano de operação (240 dias), ou seja, serão necessários 1896 litros desse solvente, porém o custo diário é calculado em cima de 7,9 litros. O valor gasto em insumos por kg de nanocristais totaliza 389,83 reais. Somando o custo por kg de nanocristais e os custos dos demais insumos utilizados nessa etapa de produção temos um valor final de 35,00 reais por kg de nanocompósito.

O kg da celulose purificada tem um custo de insumos de 155,93 reais, o que é um custo bastante elevado quando comparado a celulose comercial, cujo valor é em torno de 1,30 o kg (BRASIL ECONÔMICO, 2012). A celulose obtida nesse processo tem alto grau de

crystalinidade e as análises de TGA mostram que tanto a lignina como a hemicelulose foram totalmente eliminadas, porém não está disponível informação sobre as especificações da celulose comercial mencionada. Ao compararmos o valor de 155,93 reais com o preço da celulose microcristalina vendida pela Sigma-Aldrich, vemos que a celulose obtida no presente projeto é até mais barata, uma vez que essa empresa vende o kg a 404 reais.

De qualquer forma um estudo detalhado do processo a fim de otimizá-lo poderia diminuir o preço do produto final, além de que o custo de cada insumo é altamente dependente da quantidade que é comprada, dessa forma uma empresa que tenha um volume maior de demanda de celulose derivada da casca de soja poderia obter os insumos a um valor menor, o que com certeza baratearia o processo.

9. CONCLUSÕES

No presente projeto, foram obtidos nanocompósitos de PLA com *whiskers* de celulose provenientes da casca de soja, ou seja, nanocompósitos biodegradáveis e biocompatíveis. As análises realizadas nos *whiskers* mostraram que eles apresentaram estabilidade térmica até a temperatura de 136°C e alta razão de aspecto. A faixa de temperatura de processamento do PLA é de 185°C até 190°C, dessa forma não é possível processar esses materiais a quente, por exemplo, por extrusão, assim os nanocompósitos foram obtidos por *casting*. A amostra que apresentou a melhor dispersão das nanocargas foi aquela em que se empregou surfactante, pois na ausência do mesmo os nanocristais não apresentaram boa dispersão em THF.

Fizemos uma proposta para produção dos nanocompósitos em escala industrial, a qual apresentou uma boa viabilidade técnica, pois todos os equipamentos utilizados em laboratório foram adaptados com sucesso a uma escala maior. Além disso, os fluxogramas apresentados para a escala industrial, tanto para a extração da celulose, dos *whiskers* como dos nanocompósitos, mostraram-se bastante simples, apesar de omitir os equipamentos necessários à recuperação dos solventes e um deionizador. Para a produção dos nanocompósitos em grande escala, podemos afirmar que a disponibilidade da matéria-prima PLA é um dos principais fatores limitantes, devido ao fato da produção mundial do polímero ser, atualmente, da ordem de apenas 140 mil toneladas anuais. Em relação à viabilidade econômica, os custos dos insumos gastos na produção, tanto da celulose quanto dos nanocompósitos, se apresentaram bastante altos, porém o alto grau de cristalinidade e de pureza da celulose obtida aliados à possibilidade de aplicação dos nanocompósitos na área médica justificam esses preços elevados. É importante ressaltar ainda que a possibilidade de otimização do processo, a fim de barateá-lo, não deve ser descartada.

10. PERSPECTIVAS

Para um trabalho futuro seria interessante estudar outros métodos para obtenção de nanocompósitos, a fim de melhorar ainda mais a dispersão das nanocargas na matriz polimérica. Capadona, et al. (2007), apresentaram uma metodologia que se baseia na obtenção de um organogel contendo os *whiskers* dispersos, para em seguida adicioná-los à matriz polimérica. Capadona afirmou ainda, que a metodologia é facilmente adaptável para obtenção dos nanocompósitos em larga escala.

É necessário também realizar análises térmicas e mecânicas para avaliar as propriedades dos filmes obtidos, uma vez que não foi possível realizar essas análises em tempo hábil devido ao fato de os equipamentos necessários terem se apresentado inoperantes.

Em relação aos *whiskers*, a avaliação da estabilidade térmica dos *whiskers* de celulose provenientes de outros resíduos agrícolas, já isolados no grupo de pesquisa, deverá também ser efetuada em próximos trabalhos.

11. REFERÊNCIAS

ARAÚJO, J. R., WALDMAN, W. R., DE PAOLI M-A., Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibers: coupling agent effect, **Polymer gradation and Stability**, v. 93, p. 1770-1775, 2008.

AZONANO: Articles. Disponível em <<http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=1832>>. Acesso em 18 junho 2012.

BRASIL ECONÔMICO: Papel & Celulose. Disponível em <http://www.brasileconomico.ig.com.br/noticias/preco-da-celulose-deve-impactar-resultados-do-setor_112492.html>. Acesso em 21 junho 2012.

BICA, C. I. D., et al., Gramado. Eco-friendly isolation of cellulose whiskers from corn straw. In: INTERNATIONAL MACROMOLECULAR COLLOQUIUM. 20. INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NATURAL POLYMERS AND COMPOSITES . 7. 2010. Gramado.

BICA, C. I. D., BORSALI, R., ROCHAS, C., GEISSLER, E., Dynamics of Cellulose Whiskers Spatially Trapped in Agarose Hydrogels, **Macromolecules**, v. 39, p. 3622-3627, 2006.

BIO-POL BLOG: multilingual iformatios on biodegradable Polymers, bioplastics. Disponível em <<http://biopol.free.fr/index.php/natureworks-pla-doesnt-reach-full-production-capacity/>>. Acesso em 04 junho 2012.

CAMPELLO, M., Obtenção de *whiskers* de celulose de casca de soja. 2009. 49 f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sol, Porto Alegre, 2009.

CANDANEDO, S. B., ROMAN, M., GRAY, D. G. Effect of Reaction Conditions on the Properties and Behavior of Wood Cellulose Nanocrystal Suspensions, **Biomacromolecules**, v. 6, p. 1048-1054, 2005.

CAPADONA, J. R., et al. A versatile approach for the processing of polymer nanocomposites with selfassembled nanofibre templates, **Nature: nanotechnology**, v. 2, p. 765-769, 2007.

CHENG, S., LAU, K-T., LIU, T., ZHAO, Y., LAM, P-M., YIN, Y., Mechanical and Thermal Properties of Chicken Feather Fiber/PLA Green Composites, **Composites: Part B** . v. 40, n. 7, p. 650-654. 2009.

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

DUFRESNE, A., Processing of Polymer Nanocomposites Reinforced with Polysaccharide Nanocrystals, **Molecules**, v. 15, p. 4111-4128, 2010.

EICHHORN, S. J., et al., Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites, **Journal of material Science**, v. 45, p. 1-45, 2010.

FENGEL, D.; WEGENER, G. Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. **Berlin: Walter de Gruyter**, p. 613, 1989.

GARLOTTA, D. A., Literature review of poly(lactic acid). **Journal of Polymers and the Environment**, v. 9, n. 2, p. 63–84, 2001.

GUPTA, A.P., KUMAR, V., **European Polymer Journal**, v. 43, p. 04053-4074, 2007.

HAJJI, P., et al. Tensile behavior of nanocomposites from latex and cellulose whiskers, **Polymer Composites**, v.17, n. 4 p. 612-619, 1996.

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

IBGE, Sala de Imprensa: Levantamento Sistemático da Produção Agrícola. Disponível em <http://www1.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/noticia_visualiza.php?id_noticia=1665&id_pagina=1>. Acesso em 20 junho 2012.

INFO ESCOLA, Navegando e Aprendendo, compostos químicos – lignina. Disponível em <<http://www.infoescola.com/compostos-quimicos/lignina/>>. Acesso em: 16 junho 2012.

JAYARAMAN, K. Manufacturing sisal-propylene composite with minimum fiber degradation, **Journal Composite Science and Technology**, v. 63, n. 3-4, 2003.

JOHN, M. J., THOMAS, S., Biofibers and biocomposites, **Carbohydrate Polymers**, v. 71, n. 3, p. 343-364, 2008.

LEITE, R. C. C., MOORE, R. S., PORTO, S. P. S., Use of a gas laser in studies of the depolarization of the rayleigh scattering from simple liquids, **Journal of chemical physics**, v. 40, n.12, p. 3741 - 3742, 1964.

LEITNER, J., HINTERSTOISSER, B., WASTYN, M., KECKES, J., GINDL, W., Sugar beet cellulose nanofibril-reinforced composites, **Cellulose**, v. 14, p. 419-425, 2007.

LIMA, M. M. S., WONG, J. T., PAILLET, M., BORSALI, R., PECORA, R. Translational and Rotational Dynamics of Rodlike Cellulose Whiskers, **Langmuir**, v. 19, p. 24-29, 2003.

LIN, N., CHEN, G., HUANG, J., DUFRESNE, A., CHANG, P. R., Effects of Polymer-Grafted Natural Nanocrystals on the Structure and Mechanical Properties of Poly(lactic acid): A Case of Cellulose Whisker-graft Polycaprolactone, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 113, p. 3417-3425, 2009.

MENEZES, R. R., et al., Porous mullite obtained using silica from rice husk and aluminum acetate, **Cerâmica**, v.54, n. 330, p. 245-252. 2008.

MOHAN, D., PITTMAN, C. U., STEELE, P. H., Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review, **Energy & Fuels**, v. 20, n. 3, p. 848-889, 2006.

MORAN, J. I., ALVAREZ, V. A., CYRAS, V. P., VÁZQUEZ, A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers, **Cellulose**, v. 15, p. 149-159, 2008.

MORAIS, S. A. L., NASCIMENTO E. A., MELO, C. Metodologia de extração e determinação do teor de extrativos em madeiras de eucalipto, **Revista Árvore**, v. 30, n. 6, 2005.

MOON, R. J., MARTINI, A., NARIN, J., SIMONSEN, J. YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites, **Chem. Soc. Rev.**, v. 40, p. 3941-3994, 2011.

MOTTA, A. C., DUEK, E. A. R., Síntese, Caracterização e degradação “in vitro” de Poli(ácido láctico), **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 1, p. 26-32, 2006.

PANDEY, J.K., CHU, W.S., KIM, C.S., LEE, C.S., AHN, S.H., Bio-nano reinforcement of environmentally degradable polymer matrix by cellulose whiskers from Grass, **Composites: Part B**, v. 40, p. 676–680, 2009.

PETERSSON, L., KVIEN, I., OKSMAN, K., Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials, **Composites Science and Technology**, v. 67, p. 2535–2544, 2007.

ROSA, S. M. L. et al. Chlorine-free extraction of cellulose from rice and whiskers isolation, **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 1131-1138, 2012.

SAMIR, W. A. S. A., ALLOIN, F., DUFRESNE, A., Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field, **Biomacromolecules**, v. 6, p. 612-626, 2005.

SANTOS, J.W., et al., Casca de soja em dietas para ovinos. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.37, n.11, p.2049-2055, 2008.

SCRIBD: banco de dados. Disponível em <<http://pt.scribd.com/doc/46230232/Intro-Duo>>. Acesso em: 06 abril 2012.

SILVEIRA, N. P., GIACOMELLI, F. C., Espalhamento de luz aplicado à caracterização de polímeros e nanopartículas. Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia – II Mostra CNANO – UFRGS, p. 93-106, 2008.

SIQUIERA, G., BRAS, J., DUFRESNE, A., Cellulose Whiskers versus Microfibrils: Influence of the Nature of the Nanoparticle and its Surface Functionalization on the Thermal and Mechanical Properties of Nanocomposites, **Biomacromolecules**, v. 10, n. 2, p. 425-432, 2009.

STURCOVA, A., DAVIES, G.R., EICHHORN, S.J., Elastic modulus and stress-transfer properties of tunicate cellulose whiskers , **Biomacromolecules**, v. 6, n. 2, p. 1055-1061, 2005.

VAN ZYL, W. H., et al. Next-generation cellulosic ethanol technologies and their contribution to a sustainable Africa, **Interface Focus**, v. 1, p. 196-211, 2011.

YU, L., DEAN, K., LI, L., Polymer blends and composites from renewable resources. **Progress in Polymer Science**. v. 31, p. 576-602, 2006.

