

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUIMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PPGQ

ISOLAMENTO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE DE RESÍDUOS AGRÍCOLAS
E
EMPREGO EM NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO

TESE DE DOUTORADO

Simone Maria Leal Rosa

Porto Alegre, julho de 2012.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

SIMONE MARIA LEAL ROSA

Tese apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Doutor em Química

Prof. Dr^a. Sônia Marli Bohrz Nachtigall
Orientador

Prof. Dr^a. Clara Isméria Damiani Bica
Coorientador

Porto Alegre, julho de 2012.

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre agosto/2008 e julho/2012, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob Orientação da Professora Doutora Sônia Marli Bohrz Nachtigall e Coorientação da Professora Doutora Clara Isméria Damiani Bica. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Marcos Antonio Villetti

Dr^a. Adriane Gomes Simanke

Prof^a. Dr^a. Griselda Ligia Barrera de Galland

Prof^a. Dr^a. Liane Luci de Lucca Freitas

Prof^a. Dr^a. Sônia Marli Bohrz Nachtigall
Orientador

Prof^a. Dr^a. Clara Isméria Damiani Bica
Coorientador

Simone Maria Leal Rosa

“Não se envelhece enquanto buscamos.”

Jean Rostand

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, à minha família e a todas as pessoas que acreditaram na minha capacidade e torceram por mim, principalmente minha mãe Vânia Leal e ao meu inesquecível pai, Enir Leal (in memoriam)”

Agradecimentos

Tenho muito a agradecer àqueles com quem convivi até hoje e que me trouxeram até aqui. Nesta tese, agradeço especialmente à minha orientadora Prof^ª Dr^ª Sônia Marli Bohrz Nachtigall e à minha Coorientadora Prof^ª Dr^ª Clara Isméria Damiani Bica por terem supervisionado meu trabalho com extrema dedicação, através do qual desenvolvemos laços de amizade que permanecerão para sempre.

Durante este trabalho conheci pessoas maravilhosas como *todos os colegas dos laboratórios LPA e LINDIM do Instituto de Química* que sempre estiveram dispostos a me ajudar, em especial a Kelly, Yasmine, Cláudia, Daiani, Andresa, Charles, Vinícius e Hugo, agradeço a cada um pelo carinho recebido, pela amizade e companheirismo.

Um especial agradecimento à Evelise Fonseca e ao Noor Rehman, pela ajuda constante nas análises e interpretações de resultados e pela linda amizade conquistada que jamais esquecerei, muito obrigada.

Agradeço também a Capes pelo apoio financeiro, às professoras Raquel Mauler e Nádia Pesce da Silveira por terem me acolhido com carinho em seus respectivos laboratórios e por terem fornecido materiais e equipamentos para a realização do meu trabalho.

Agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desta tese.

ARTIGO PUBLICADO

- Rosa, S.M.L., Rehman, N., Miranda, M.I.G., Nachtigall, S.M.B., Bica, C.I.D., Chlorine-free extraction of cellulose from rice husk and whisker isolation; *Carbohydrate Polymers*; v. 87, p. 1131-1138, 2012.

TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS

- Rosa, S. M. L.; Rehman, N.; Martins, V.A.R.; Nachtigall, S.M.B.; Bica, C.I.D.; Nanocristais de celulose de casca de arroz como reforço de polipropileno, 11^o Congresso Brasileiro de Polímeros, Campos do Jordão, SP, 2011.
- Seefeldt, A.; Rehman, N.; Rosa, S.M.L.; Campello, M.; Nachtigall, S.M.B.; Bica, C. I. D.; 3rd French Brazilian Meeting on Polymers, Isolation of cellulose *whiskers* from soybean hull; Florianópolis, SC, 2011.
- Miranda, M. I. G.; Seefeldt, A.; Rosa, S.M.L.; Nachtigall, S.M.B.; Bica, C. I. D.; Thermal events of soybean hull cellulose as studied by modulated DSC and SDT, 3rd French Brazilian Meeting on Polymers, Florianópolis, SC, 2011.
- Rosa, S. M. L.; Reis, N. G.; Bica, C.I.D.; Nachtigall, S. M. B.; Isolation and Characterization of cellulose whiskers from rice husk, *Macro2010 43rd IUPAC World Polymer Congress*, Glasgow, Escócia, 2010.
- Rosa, S. M. L.; Reis, N. G.; Bica, C.I.D.; Nachtigall, S. M. B., Isolation of Nanofibers from Rice Husk Source, *XII Internacional Macromolecular Colloquium- 7th Internacional Symposium on Natural Polymers and Composites*, Gramado, RS, 2010.
- Rosa, S. M. L.; Moresco, M.; Reis, N.G.; Bica, C.I.D.; Nachtigall, S. M. B.; Compósitos de PP com Farinha de Casca de Arroz e com Celulose de Casca de Arroz- Uma Comparação, *10^o Congresso Brasileiro de Polímeros*, Foz do Iguaçu, PR, 2009.
- Reis, N. G.; Rosa, S. M. L.; Nachtigall, S. M. B.; Bica, C.I.D.; Extração e Purificação de Celulose da Testa de Soja, *Congresso Brasileiro de Química, ABQ*, Porto Alegre, RS, 2009.
- Moresco, M.; Rosa, S.M.L.; Bica, C.I.D.; Nachtigall, S.M.B.; Propriedades térmicas de Compósitos de PP com cargas vegetais, *32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Fortaleza, CE, 2009.
- Rosa, S. M. L.; Reis, N. G.; Nachtigall, S. M. B.; Bica C.I.D.; Síntese de *Whiskers* de Celulose a partir de Casca de Arroz, *32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de*

Química, Fortaleza, CE, 2009.

- Reis, N. G.; Rosa, S. M. L.; Nachtigall, S. M. B.; Bica, C.I.D.; Caracterização de *Whiskers* de Celulose de Casca de Arroz, *XX Salão de Iniciação Científica e XVII Feira de Iniciação Científica da UFRGS*, Porto Alegre, RS, 2008.

SUMÁRIO

Trabalhos publicados.....	vi
Sumário.....	viii
Lista de Figuras.....	x
Lista de Tabelas.....	xv
Lista de abreviaturas e símbolos.....	xvi
Resumo.....	xviii
Abstract.....	xix
1. Introdução.....	1
2. Objetivos.....	3
3. Revisão bibliográfica.....	4
3.1. Materiais lignocelulósicos.....	4
3.1.1 Isolamento da celulose.....	9
3.1.2. Nanocristais de celulose.....	12
3.1.3. Nanocompósitos com <i>whiskers</i> de celulose.....	16
3.1.4. Nanocompósitos de poliolefinas com <i>whiskers</i> de celulose	21
4. Parte Experimental.....	23
4.1. Materiais.....	23
4.2. Preparação e caracterização da casca de arroz e testa de soja.....	23
4.3. Remoção de extrativos da casca de arroz e da testa de soja.....	23
4.4. Remoção da hemicelulose e lignina.....	24
4.5. Isolamento dos <i>whiskers</i> de celulose.....	24
4.6. Tratamento dos <i>whiskers</i>	25
4.6.1. Silanização.....	25
4.6.2. Liofilização.....	25
4.7. Preparação dos nanocompósitos de polipropileno com <i>whiskers</i> de casca de arroz.....	25
4.7.1. Filmes de polipropileno preparados com <i>whiskers</i> silanizados.....	26
4.7.2. Filmes de polipropileno preparados com <i>whiskers</i> liofilizados.....	26
4.7.3. Filmes de polipropileno preparados com <i>whiskers</i> silanizados e PP-AM	27
4.8. Caracterização dos materiais.....	27
4.8.1. Caracterização dos materiais celulósicos.....	27

4.8.2. Caracterização dos nanocompósitos.....	29
5. Resultados e discussão.....	32
5.1. Isolamento e caracterização da celulose de casca de arroz e testa de soja.....	32
5.1.1. Isolamento e caracterização da celulose de casca de arroz.....	32
5.1.2. Isolamento e caracterização da celulose da testa de soja.....	37
5.1.3. Espectroscopia no infravermelho (ATR-FTIR) da CA e TS.....	42
5.1.4. Análise termogravimétrica da celulose da casca de arroz e testa de soja...	45
5.1.5. Análise da celulose por difração de raios-X da celulose da CA e TS.....	49
5.1.6. Análise por MDSC das celulosas da CA e TS.....	50
5.2. Obtenção e caracterização dos <i>whiskers</i> de casca de arroz e testa de soja...	52
5.2.1. Espalhamento de luz.....	52
5.2.2. Microscopia eletrônica de transmissão.....	56
5.2.2.1. Microscopia eletrônica de transmissão da casca de arroz.....	56
5.2.2.2. Microscopia eletrônica de transmissão da testa de soja.....	58
5.2.3. Microscopia eletrônica da luz polarizada da casca de arroz.....	59
5.2.4. Microscopia de força atômica dos <i>whiskers</i> de casca de arroz.....	59
5.2.5. Análise termogravimétrica dos <i>whiskers</i> de casca de arroz e testa de soja.....	60
5.3. Preparação e caracterização de nanocompósitos de polipropileno com <i>whisker</i> de casca de arroz.....	63
5.3.1. Propriedades dinâmico-mecânicas.....	64
5.3.1.1. Nanocompósitos preparados com <i>whiskers</i> submetidos à troca de solventes.....	64
5.3.1.2. Nanocompósitos preparados com <i>whiskers</i> liofilizados e adição de surfactante Tween 80.....	68
5.3.1.3. Nanocompósitos preparados com <i>whiskers</i> liofilizados e adição de PPAM e surfactante CTAB.....	72
5.3.1.4. Estudo comparativo dos diferentes procedimentos.....	75
5.3.2. Análise termogravimétrica dos nanocompósitos de PP com WHCA.....	78
5.3.3. Propriedades calorimétricas.....	82
5.3.4. Morfologia dos nanocompósitos.....	83
6. Conclusões.....	86
7. Referências bibliográficas.....	88
Anexo I.....	94
Anexo II.....	95

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Descarte de casca de arroz.....	5
Figura 2.	Testa de soja.....	6
Figura 3.	Estrutura de uma fibra vegetal, MEV se refere à fibra de eucalipto.....	6
Figura 4.	Estrutura esquemática da celulose.....	7
Figura 5.	Estrutura da hemicelulose.....	8
Figura 6.	Representação da remoção da hemicelulose e lignina (polpação)	10
Figura 7.	Reação do TAED com peróxido de hidrogênio na formação do ácido peróxido acético <i>in situ</i>	11
Figura 8.	Processos de degradação da celulose.....	13
Figura 9.	Formação de nanocristais de celulose pela hidrólise seletiva das regiões amorfas das fibrilas de celulose e MFA.....	14
Figura 10.	Esquema da sulfatação e posterior uso do CTAB.....	18
Figura 11.	Mecanismo de acoplamento do VTES com as fibras celulósicas.....	20
Figura 12.	Reação de esterificação e interações por pontes de hidrogênio da celulose com o polipropileno modificado com anidrido maleico.....	21
Figura 13.	Esquema de isolamento dos <i>whiskers</i> de celulose.....	25
Figura 14.	Esquema da preparação <i>solvent casting</i>	26
Figura 15.	Difratograma da celulose para cálculo da cristalinidade pelo método de Segal.....	29
Figura 16.	Morfologia: a) da casca de arroz antes da moagem; b) da casca de arroz após moagem.....	32
Figura 17.	Distribuição granulométrica da casca de arroz.....	33
Figura 18.	Imagem de MEV da superfície das partículas de CA após a extração com solventes (ampliação 500x).....	34
Figura 19.	Imagens de MEV: a) e b) da casca de arroz após 15 minutos de tratamento com NaOH na autoclave com ampliação 70x e 2000x e c) da casca de arroz após 30 minutos de tratamento com NaOH na autoclave com ampliações 500x.....	34
Figura 20.	Imagens de MEV das partículas de CA após a etapa de polpação: a) 15 min de autoclave; b) 30 min de autoclave; c) 60 min de autoclave.....	36

Figura 21.	Imagens de MEV da epiderme interna de CA; (A) 15min de autoclave; (B) após 30min de autoclave.....	37
Figura 22	Imagem de MEV da TS como recebida (ampliação 100x).....	38
Figura 23.	Morfologia: a) da TS após 15 minutos de autoclave com ampliação de 1000x; b) das células de ampulheta na TS após 15 minutos de autoclave com ampliação de 1000x; c) da superfície das células parenquimatosas após 30 minutos de autoclave com ampliação de 1000x.....	39
Figura 24.	Imagem de MEV da superfície das partículas da testa de soja após a extração com solventes.....	40
Figura 25.	Imagem de MEV da superfície das partículas de TS após 15min de autoclave com ampliação de 500x.....	40
Figura 26.	Imagem de MEV da superfície das partículas de TS após a etapa de 60 minutos de polpação na autoclave.....	41
Figura 27.	Imagem de MEV das células parenquimatosas celulose da TS (15 min de autoclave e 40min de branqueamento II).....	42
Figura 28.	Espectros ATR-FTIR: a) da casca de arroz não tratada, casca de arroz livre de extrativos, casca de arroz após o processo de polpação, celulose da casca de arroz e celulose microcristalina comercial; b) expansão dos espectros na região de 800 a 2000 cm^{-1}	43
Figura 29.	Espectros ATR-FTIR: a) da testa de soja não tratada, testa de soja livre de extrativos, testa de soja após 15min de autoclave (polpa de celulose), testa de soja após o processo de branqueamento I, celulose da testa de soja e celulose microcristalina comercial.....	44
Figura 30.	Curvas DTG: CA após 30min de branqueamento, CA após 15min de branqueamento, CA não tratada e MCC.....	45
Figura 31	Curva de TG: celulose da CA após 30min de branqueamento, Celulose da CA após 15min de branqueamento, CA não tratada e MCC.....	46
Figura 32.	Curvas DTG: TS não tratada, TS livre de extrativos, TS após 15min autoclave e TS após branqueamentos I e II.....	47
Figura 33	Curvas TG: MCC, TS não tratada, TS livre de extrativos, TS após 15min autoclave e celulose da TS após branqueamentos I e	

	II.....	48
Figura 34.	Difratogramas de Raios-X da celulose de testa de soja, celulose da casca de arroz e da celulose microcristalina.....	49
Figura 35.	Termogramas: (a) e (b) da celulose de CA, após 30min de branqueamento; (c) e (d) (MCC).....	51
Figura 36.	Termogramas de aquecimento da MCC e da celulose de TS.....	51
Figura 37.	Função de correlação de intensidade para <i>whiskers</i> de TS preparados com 90 minutos de hidrólise ângulo 45°,concentração da amostra 1,5 gL ⁻¹	54
Figura 38.	Distribuição dos tempos de relaxação para os WHCA em solução aquosa ângulo de 45°.....	55
Figura 39.	Distribuição dos tempos de relaxação para os WHCA em solução aquosa, ângulo de 90° na região entre 1000 µs e 10000 µs.....	55
Figura 40.	Microscopia eletrônica de transmissão dos <i>whisker</i> de CA isolados com 150 minutos de hidrólise ácida.....	57
Figura 41.	Microscopia eletrônica de transmissão dos <i>whiskers</i> de CA da amostra de 60 minutos de hidrólise ácida.....	58
Figura 42.	Microscopia eletrônica de transmissão dos WHTS isolados com 90 minutos de hidrólise ácida.....	59
Figura 43.	Imagens de microscopia óptica dos WHCA: (A) 60min de hidrólise, ampliação 10x; (B) 150min de hidrólise, ampliação 10x; (C) 60min de hidrólise, ampliação 40x e (D) 150min de hidrólise, ampliação 40x.....	59
Figura 44.	Imagem de microscopia de força atômica dos <i>whiskers</i> obtidos com 60 minutos de hidrólise da celulose obtida da CA.....	60
Figura 45.	Curvas de TG para as amostras da casca de arroz não tratada, da celulose da casca de arroz e do WHCA.....	61
Figura 46.	Curvas DTG para as amostras da casca de arroz não tratada, celulose da casca de arroz e do WHCA.....	62
Figura 47.	Curvas DTG para as amostras da testa de soja não tratada, celulose da testa de soja e do WHTS.....	62
Figura 48.	Curvas de TGA para os WHTS e WHCA.....	63

Figura 49.	Tan δ do PP e nanocompósitos contendo whiskers submetidos à troca de solventes.....	65
Figura 50.	Módulo de armazenamento do PP e dos nanocompósitos contendo <i>whiskers</i> submetidos à troca de solventes.....	66
Figura 51.	Módulo de perda do PP e dos nanocompósitos contendo <i>whiskers</i> submetidos à troca de solventes.....	67
Figura 52.	Estrutura do surfactante Tween.....	68
Figura 53.	Tan δ do PP e dos nanocompósitos contendo WH liofilizados.....	70
Figura 54.	Módulo de armazenamento do PP do PP e dos nanocompósitos contendo WH liofilizados.....	71
Figura 55	Módulo de perda do PP e dos nanocompósitos contendo WH liofilizados.....	71
Figura 56.	Estrutura do surfactante CTAB.....	72
Figura 57.	Tan δ do PP e dos nanocompósitos de PP contendo <i>whiskers</i> liofilizados + PP-AM + CTAB.....	73
Figura 58.	Módulo de armazenamento do PP e dos nanocompósitos de PP contendo WH liofilizados + PP-AM + CTAB.....	75
Figura 59.	Módulo de perda do PP e dos nanocompósitos de PP contendo <i>whiskers</i> liofilizados + PP-AM.....	75
Figura 60.	Tan δ do PP e dos nanocompósitos de PP contendo 5 % de <i>whiskers</i>	76
Figura 61.	Módulo de armazenamento do PP e dos nanocompósitos de PP contendo 5% de <i>whiskers</i>	77
Figura 62.	Módulo de perda do PP e dos nanocompósitos de PP contendo 5% de <i>whiskers</i>	78
Figura 63.	Curvas de DTG do PP e dos nanocompósitos preparados com <i>whiskers</i> submetidos à troca de solventes.....	79
Figura 64.	Curvas de DTG do PP e dos nanocompósitos preparados com WH submetidos à troca de solventes.....	79
Figura 65.	Curvas de TG do PP e dos nanocompósitos preparados com WH submetidos à troca de solventes.....	80
Figura 66.	Curvas de TG do PP e dos nanocompósitos preparados com WH liofilizados.....	81

Figura 67.	Curvas de TG do PP e dos nanocompósitos preparados com 5% <i>whiskers</i> submetidos à troca de solventes/ liofilizados.....	81
Figura 68.	Imagens de AFM dos filmes de nanocompósitos contendo 5% de <i>whiskers</i> submetidos à troca de solventes: a) e b) sem agente interfacial; c) com PP-AM; e) e f) com PP-AM + CTAB.....	84
Figura 69.	Imagens de AFM dos filmes de nanocompósitos contendo 5% de <i>whiskers</i> submetidos à troca de solventes: a) e b) sem agente interfacial; c) com PP-AM; e) e f) com PP-AM + CTAB.....	85
Figura 70.	Módulo elástico E' em função da temperatura de um polímero semi-cristalino.....	96

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I.	Composição química parcial dos principais resíduos lignocelulósicos.....	4
Tabela II.	Grau de polimerização de diferentes matérias-primas.....	7
Tabela III.	Temperatura de máxima velocidade de decomposição.....	46
Tabela IV.	Temperatura de máxima velocidade de decomposição para a série de amostras da testa de soja.....	48
Tabela V.	Razão de despolarização (ρ_V) para as suspensões aquosas de <i>whiskers</i> de celulose de casca de arroz (CA) de acordo com o tempo de hidrólise.....	53
Tabela VI.	Razão de despolarização (ρ_V) para as suspensões aquosas de <i>whiskers</i> de celulose de testa de soja (TS) de acordo com o tempo de hidrólise	53
Tabela VII.	Valores dos picos máximos dos tempos de relaxação.....	56
Tabela VIII.	Nanompósitos de PP contendo WH preparados com troca de solventes	64
Tabela XIX.	Nanocompósitos contendo WH liofilizados + Tween 80.....	69
Tabela X.	Nanocompósitos contendo WH liofilizados + PP-AM + CTAB.....	72
Tabela XI.	Temperaturas de transição vítrea dos nanocompósitos preparados com <i>whiskers</i> liofilizados + PP-AM + CTAB.....	74
Tabela XII.	Temperaturas de transição vítrea dos nanocompósitos contendo 5% de <i>whiskers</i>	77
Tabela XIII.	Dados calorimétricos obtidos por DSC do PP e dos nanocompósitos de PP.....	82
Tabela XIV.	Dados calorimétricos obtidos por DSC utilizando processo de cristalização não isotérmico.....	83

LISTAS DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

<i>A_T</i>	Amplitude de modulação
<i>CA</i>	Casca de arroz
<i>CTAB</i>	Brometo de hexadecil-trimetil-amônio
<i>DAED</i>	Diacetil-etileno-diamina
<i>DMA</i>	Análise termo-dinâmico mecânica
<i>DSC</i>	Calorimetria exploratória diferencial
<i>E'</i>	Módulo de armazenamento
<i>E''</i>	Módulo de perda
<i>ECF</i>	Elemental chlorine free
<i>FTIR</i>	Espectroscopia de absorção no infravermelho
<i>GP</i>	Grau de polimerização
<i>I_{VH}</i>	Intensidade da luz espalhada despolarizada
<i>I_{VV}</i>	Intensidade da luz espalhada polarizada
<i>MAI</i>	Massa da amostra inicial
<i>MAF</i>	Massa da amostra final
<i>MCC</i>	Celulose microcristalina comercial
<i>MFA</i>	Microscopia de força atômica
<i>MDSC</i>	Calorimetria exploratória diferencial modulada
<i>MEV</i>	Microscopia eletrônica de varredura
<i>MET</i>	Microscopia eletrônica de transmissão
<i>PE</i>	Polietileno
<i>PP</i>	Polipropileno
<i>PP-AM</i>	Polipropileno modificado com anidrido maleico
<i>TAED</i>	Tetra-acetil-etilenodiamina

T_c	Temperatura de cristalização
T_{ONSET}	Temperatura do início da cristalização
$TC\%$	Teor percentual de cinzas
TCF	Totally chlorine free
$TE\%$	Teor percentual de extrativos
T_g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
T_m	Temperatura de fusão
$TriAED$	Triacetil-etileno-diamina
TS	Testa de soja
$Tween\ 80$	Nome comercial do monooleato de sorbitano etoxilado
$VTES$	Vinil-trietoxissilano
WH	<i>Whiskers</i>
$WHCA$	<i>Whiskers</i> de casca de arroz
$WHTS$	<i>Whiskers</i> de testa de soja
X_c	Índice de cristalinidade
ΔH_m	Entalpia de fusão
ΔH_m^o	Entalpia de fusão considerando PP 100% cristalino

Resumo

Recentemente, a busca por novos materiais tem se caracterizado pelo desenvolvimento de processos mais limpos, com utilização de matérias-primas renováveis, e produção de derivados não agressivos ao meio ambiente, sem perda de qualidade ou desempenho. O isolamento de nanocelulose a partir de fibras vegetais e resíduos agroindustriais, para utilização em matrizes poliméricas, é um exemplo dessa nova visão da ciência dos materiais em busca da sustentabilidade. Nesse sentido, as técnicas de extração da nanocelulose têm sido bastante investigadas. No presente trabalho foram feitas adaptações de trabalhos descritos na literatura, visando tornar o processo ecologicamente correto. As fontes de nanocelulose utilizadas foram a casca de arroz e a testa de soja. Os materiais, após moagem, foram submetidos à extração com hexano, álcool etílico e água, nesta ordem. Por tratamento alcalino em autoclave foi removida a maior parte da lignina e da hemicelulose. A polpa obtida foi branqueada utilizando um processo totalmente livre de cloro, levando à celulose purificada. A hidrólise ácida parcial, feita com ácido sulfúrico, permitiu o isolamento dos nanocristais de celulose, também chamados de *whiskers* de celulose. Foram feitas análises termogravimétricas e por espectroscopia no infravermelho ao final de cada processo, visando avaliar sua eficiência. A cristalinidade da celulose obtida foi determinada por difração de raios -X. A comprovação da obtenção dos *whiskers* de celulose foi feita através de microscopia eletrônica de transmissão, microscopia de força atômica e espalhamento de luz. Através das análises de espalhamento de luz concluiu-se que os tempos de hidrólise ácida mais adequados para a obtenção dos *whiskers* de celulose foram 90 e 150 minutos para a testa de soja e a casca de arroz, respectivamente.

Os *whiskers* isolados da casca de arroz apresentaram elevada razão de aspecto ($L/d=18$) e foram utilizados como carga de reforço em uma matriz de polipropileno (PP). Para isso, os *whiskers* foram submetidos a diferentes tratamentos, tais como liofilização, troca de solventes e reação com vinilsilano, visando minimizar a tendência à reagregação das fibras celulósicas. Também foram utilizados dois surfactantes e PP modificado com anidrido maleico como agentes interfaciais na preparação dos nanocompósitos. Verificou-se que os *whiskers* submetidos à troca de solventes, sem adição de agentes interfaciais, produziram aumento do módulo de armazenamento, módulo de perda e temperatura de transição vítrea do polímero, confirmando o efeito reforçante dessas nanocargas.

Abstract

Recently the search for new materials has been characterized by the development of cleaner processes, using renewable raw materials, and producing eco-friendly materials, without loss of quality or performance. The isolation of nanocellulose from plant fibers and from agroindustrial wastes to be used in polymer composites is an example of this new view of the materials science in the search for sustainability. In this sense, the nanocellulose extraction techniques have been extensively investigated. In the present study, adaptations of works described in the literature were performed, aiming to make use of eco-friendly procedures. The sources we used were rice husks and soybean hulls. After grinding, the materials were submitted to solvent extraction with hexane, ethyl alcohol and water, in this order. By alkaline treatment in autoclave most of the lignin and hemicellulose was removed. The bleached pulp was obtained using a totally chlorine free process, leading to purified cellulose. The partial acid hydrolysis carried out with sulfuric acid allowed the isolation of cellulose nanocrystals, also called cellulose whiskers. Thermogravimetric and spectroscopic infrared analysis were used at the end of each process to evaluate its efficiency. The crystallinity of the obtained cellulose was determined by X-ray diffraction. The achievement *whiskers* was confirmed from transmission electron microscopy, atomic force microscopy and light scattering. From the light scattering measurements it was concluded that the most suitable hydrolysis time to obtain the whiskers were 90 and 150 minutes for soy hulls and rice husk, respectively.

The whiskers isolated from rice husk showed high aspect ratio ($L/d = 18$) and they were used as reinforcements in a matrix of polypropylene (PP). For this purpose, the whiskers were submitted to different treatments such as freeze drying, solvent exchange and reaction with vinylsilane, in order to minimize the tendency to reagglomeration of the cellulose fibers. Moreover, two surfactants and PP modified with maleic anhydride were used as interfacial agents in the preparation of the nanocomposites. It was observed that whiskers subjected to solvent exchange without the addition of interfacial agents produced increase of storage modulus, loss modulus and glass transition temperature of the polymer, confirming the reinforcing effect of such nanofillers.

1. INTRODUÇÃO

Compósitos poliméricos com fibras naturais constituem-se em um exemplo de novos materiais que vêm encontrando um crescimento muito rápido nas últimas décadas [1]. Os compósitos termoplásticos com fibras naturais apresentam inúmeras vantagens em relação aos compósitos convencionais contendo fibra de vidro, carbonato de cálcio ou talco, tais como menor peso específico, menor abrasividade aos equipamentos e aumento da resistência à tração e flexão [2].

A casca de arroz é um resíduo da agricultura produzido em grandes volumes no Rio Grande do Sul e que encontra pouca aplicação devido às suas baixas propriedades nutritivas para a alimentação animal e elevado índice de cinzas [3]. Muitos estudos têm sido realizados procurando desenvolver aplicações para a casca de arroz. Entre elas podem ser citadas sua utilização como combustível, transformação em carvão ativo, como leito de filtração, material isolante na construção civil e mais recentemente como material de reforço para polímeros termofixos, termoplásticos e elastoméricos [4]. Comparativamente aos derivados de madeira, os compósitos de casca de arroz apresentam maior estabilidade dimensional na presença de umidade e maior resistência ao ataque biológico [5].

Outro resíduo agrícola gerado em larga escala no Rio Grande do Sul é a testa de soja, que é a película que envolve o grão de soja. A testa de soja costuma ser utilizada na alimentação animal, porém, devido ao seu alto teor de fibras, só pode ser usada triturada e misturada à ração em um teor máximo de 10% [6,7]. A testa de soja apresenta teores consideráveis de celulose, entre 46 - 51 % [8].

O recente interesse na utilização de partículas rígidas nanométricas como materiais de reforço em matrizes poliméricas tem aumentado. Exemplos desses tipos de nanocargas são as argilas, os nanotubos de carbono e, mais recentemente, os nanocristais de celulose [9]. A utilização de nanocristais de celulose como reforço em compósitos é um assunto que gera interesse substancial, principalmente porque essas estruturas podem ser obtidas empregando-se matérias-primas abundantes ao redor do mundo e se constituem em cargas ambientalmente corretas, que não agredem a saúde do homem e dos animais.

Em sua forma isolada, os cristais de celulose apresentam altos níveis de resistência e rigidez por unidade de massa, por isso se mostram como excelentes materiais para uso como reforço em compósitos poliméricos. De acordo com a literatura, o valor do módulo de Young determinado na direção axial das cadeias de celulose é próximo a 138 GPa, enquanto que sua resistência à tração fica em torno de 2 GPa [10], alcançando valores similares a fibras de alta performance,

como o kevlar. Os nanocristais de celulose podem ser obtidos através do tratamento da celulose por processos químicos, mecânicos, ou pelos dois tipos de processos juntos [11].

Um dos principais desafios relacionados à preparação de compósitos com nanocristais de celulose é a dificuldade de dispersá-los nas matrizes poliméricas, devido à sua tendência à aglomeração e formação de ligações de hidrogênio [12]. Por isso, a maior parte dos trabalhos relatados na literatura se refere a polímeros hidrofílicos, onde essa tendência é minimizada.

O presente trabalho reflete um esforço na busca pela utilização dos nanocristais de celulose como agente de reforço para uma matriz de polipropileno, visando explorar plenamente o potencial dessas estruturas obtidas a partir de resíduos agrícolas. Assim, foi feito o estudo do isolamento e a caracterização de nanocristais de celulose presentes na casca de arroz e na testa de soja, os quais foram posteriormente adicionados a uma matriz de PP, utilizando diferentes agentes interfaciais e métodos de preparação.

2. OBJETIVOS

Os objetivos desse trabalho foram o isolamento e a caracterização de nanocristais de celulose da casca de arroz e da testa de soja e a preparação de nanocompósitos de polipropileno com esses nanocristais, visando à obtenção de propriedades de reforço.

Para que esses objetivos fossem atingidos, os seguintes objetivos específicos foram definidos:

- Extrair a celulose da casca de arroz e da testa de soja utilizando nova metodologia não poluente livre de cloro e caracterizar os materiais por microscopia eletrônica de varredura, termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial modulada, espectroscopia de absorção no infravermelho e difração de raios X;
- Isolar os nanocristais de celulose por hidrólise ácida e confirmar sua obtenção por microscopia eletrônica de transmissão, microscopia de força atômica e espalhamento de luz;
- Preparar nanocompósitos de PP com os nanocristais de celulose por deposição de filmes (*film casting*) e em processos no estado fundido, submetendo as suspensões aquosas dos nanocristais à liofilização e troca de solventes;
- Utilizar agentes interfaciais à base de silano, anidrido maleico e tensoativos visando melhorar a dispersão e a adesão entre a carga e a matriz polimérica;
- Caracterizar os nanocompósitos por microscopia eletrônica de transmissão, microscopia de força atômica, termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial. Avaliar a morfologia e as propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas dos nanocompósitos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Materiais lignocelulósicos

Nos últimos anos tem surgido grande interesse mundial no desenvolvimento de tecnologias "verdes" que possibilitem a utilização de produtos de menor impacto ambiental. A química "verde", como um todo, implica no desenvolvimento de processos químicos e produtos que levem a um ambiente mais limpo, saudável e sustentável. Dentre as pesquisas nesta área, as que buscam a aplicação de recursos naturais na preparação de novos materiais vêm crescendo, podendo-se destacar o uso de fibras naturais. O campo de emprego das fibras naturais é bastante amplo, abrangendo desde as aplicações clássicas na indústria têxtil até o reforço de matrizes poliméricas termoplásticas e termofixas [13]. A elevada disponibilidade de fibras lignocelulósicas, somada à necessidade da utilização de fontes renováveis para a produção de novos materiais, abre uma grande oportunidade para avanços tecnológicos que agreguem valor aos produtos da agroindústria.

Os materiais lignocelulósicos incluem vários resíduos agrícolas (palhas, cascas, cavacos), sendo que essa biomassa é composta principalmente de celulose (~35 - 50%), hemicelulose (~20-35%), lignina (~10-25%), além de pequenas quantidades de outros componentes (extrativos) (~5-20%) [14]. A Tabela I apresenta a composição química parcial de alguns resíduos lignocelulósicos.

Tabela I. Composição química parcial de alguns resíduos lignocelulósicos

Resíduos lignocelulósicos	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Referências
Farelo de cevada	23	32,7	24,4	(15)
Sabugo de milho	31,7	34,7	20,3	(15)
Bagaço de cana	44-50	24-30	10-20	(16)
Palha de arroz	43,5	22	17,2	(17)
Palha de trigo	33-42	25-32	16-23	(18)
Palha de sorgo	34	44	20	(19)
Palha de milho	25-41,2	34,5	14,1	(14)
Casca de arroz	33	26	7	(20)
Testa de soja	46-51	16-18	1,4-2	(8)

No Brasil, a quantidade de resíduos lignocelulósicos gerada em 2009 foi de 291.138,869 de toneladas [21].



Figura 1. Descarte de casca de arroz: lavouras e fundo de rios

(Fonte: <http://drfabioabarreto.vilabol.uol.com.br/arroz/economia/img/palha.jpg>)

A casca de arroz é um resíduo abundante disponível em muitos países. Representa o maior volume entre os subprodutos obtidos durante o beneficiamento do arroz, chegando, em média, a 22% da massa do material [22]. O acúmulo de grandes quantidades desse resíduo no solo (Figura 1) pode causar mudanças no ecossistema [23], enquanto que sua eliminação através da queima, uma prática muito comum, é nociva aos seres humanos [24]. Assim, o descarte da casca de arroz é um sério problema, requerendo especial atenção. Devido à sua difícil decomposição, por conta de sua constituição altamente fenólica, e à enorme quantidade de casca de arroz gerada anualmente, o descarte descuidado poderá causar grandes danos ao meio ambiente. O Brasil, considerado um dos dez maiores produtores de arroz do mundo, produziu em 2010 cerca de 11,3 milhões de toneladas de arroz em casca (IBGE, 2010) [25], sendo a região sul do país responsável pela maior parte desta produção. Segundo Johar e colaboradores [20], a casca de arroz apresenta 33% de celulose, 26% de hemicelulose e 7% de lignina. O uso da casca de arroz, utilizado como reforço para termoplásticos pode apresentar um grande benefício em termos de proteção ambiental. Esses benefícios incluem baixo custo, biodegradabilidade e ausência de resíduos ou subprodutos tóxicos [20]. Da mesma forma, a utilização de casca de arroz como fonte para produção de nanocristais de celulose é bastante promissora [20].

Outro resíduo lignocelulósico que pode oferecer novas oportunidades ao mercado como carga em termoplásticos é a testa de soja [26]. A testa de soja é a película que envolve o grão de soja, como mostrado na Figura 2.

A cultura da soja desperta muito interesse devido à sua grande versatilidade: a semente apresenta alto teor de óleo e a biomassa produzida pode ser reaproveitada de diferentes formas [11]. A soja tem se mostrado a cultura de maior geração de divisas do agronegócio brasileiro, com uma produção de aproximadamente 68 milhões de toneladas na safra de 2009/2010 [25]. A testa de soja contém 46-51% de celulose, 16-18% de hemicelulose e 1,4-2% de lignina [26].



Figura 2. Testa de soja

(Fonte: http://www.catalogosnt.cnptia.embrapa.br/Repositorio/processo_casca_soja_000f7etl3ww02wx5af00d5acn34ezny2.JPG)

As fibras vegetais são materiais lignocelulósicos, que podem ser considerados como compósitos de fibrilas de celulose mantidas coesas por uma matriz constituída de lignina e hemicelulose (Figura 3), cuja função é agir como barreira natural à degradação microbiana e servir como proteção mecânica.

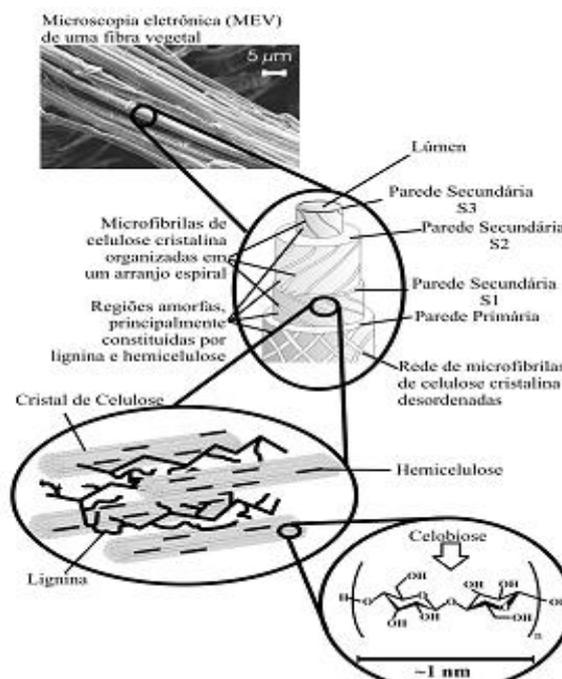


Figura 3. Estrutura de uma fibra vegetal. A imagem de MEV se refere à fibra de eucalipto [27].

A eficiência do reforço de uma fibra natural está relacionada com a natureza da celulose e sua cristalinidade [13]. As fibrilas de celulose estão alinhadas ao longo do comprimento da fibra, tornando-a um material anisotrópico. Essa disposição resulta em máxima resistência à tração e flexão, além de fornecer rigidez ao longo do eixo das fibras. Nos materiais lignocelulósicos, além da celulose, hemicelulose e lignina, são encontrados compostos

inorgânicos, pectinas, carboidratos simples, terpenos, alcalóides, saponinas, polifenóis, gomas, resinas, gorduras e graxas, entre outras [27].

Celulose: A celulose é o material macromolecular orgânico mais abundante na Terra, com uma produção anual de mais de 50 bilhões de toneladas [28]. É a substância formadora da estrutura esquelética das plantas, consistindo em um polímero formado por unidades de glicose ($C_6H_{12}O_6$) conectadas através de ligações químicas envolvendo átomos de oxigênio (ligações denominadas β -1,4 glicosídicas), conforme mostrado na Figura 4. A unidade repetitiva da celulose, conhecida como celobiose, estabelece interações do tipo ligações de hidrogênio intra- e intermoleculares. Devido às ligações de hidrogênio há uma forte tendência da celulose formar cristais que a tornam completamente insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos [27, 29].

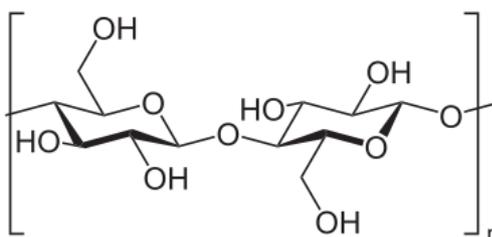


Figura 4. Estrutura esquemática da celobiose

O comprimento das cadeias de celulose varia com a origem e o tratamento da matéria-prima. A Tabela II mostra o número de unidades repetitivas médio na celulose de diferentes matérias-primas.

Tabela II. Grau de polimerização da celulose de diferentes matérias-primas [30].

Amostra	Número de unidades repetitivas
Polpa de madeira	300-1700
Algodão/celulose bacteriana	800-10.000
Fibras regeneradas de celulose	250-500
Celulose microcristalina (MCC)	150-300

O grau de cristalinidade da celulose varia de acordo com sua origem e processamento. A celulose de algodão possui cadeias mais ordenadas, apresentando cristalinidade de aproximadamente 70% [13], enquanto que a celulose do tubérculo da batata tem 66%, a da palha de arroz tem 68% e a da celulose da madeira tem 71% de cristalinidade [31].

No estado sólido, a celulose pode apresentar pelo menos quatro formas polimórficas, sendo as mais comuns a celulose I e a II [32]. A celulose natural (nativa) é toda constituída por celulose I. Por tratamentos físicos ou químicos a celulose I pode ser transformada nos outros tipos de celulose. Assim, a celulose II é obtida após a mercerização - tratamento com NaOH, em solução. A análise da estrutura da celulose I mostra que a mesma pode ser considerada um composto de duas fases cristalinas diferentes, chamadas de celulose I α (triclínica) e I β (monoclínica) [33]. A proporção entre essas fases depende da sua origem. Por exemplo, a celulose bacteriana é rica em fase I α , enquanto que a celulose de tunicados consiste predominantemente de I β . A forma I α é menos estável, podendo ser convertida na I β por simples aquecimento [34].

Hemicelulose: O termo hemicelulose se refere a diversos polissacarídeos de massas moleculares relativamente baixas, os quais estão intimamente associados à celulose nos tecidos das plantas. Enquanto a celulose, como substância química, contém exclusivamente a β -D-glicose como unidade fundamental, as hemiceluloses são polímeros em cuja composição podem aparecer unidades de diferentes açúcares, condensadas em proporções variadas, como apresentado na Figura 5 [35].

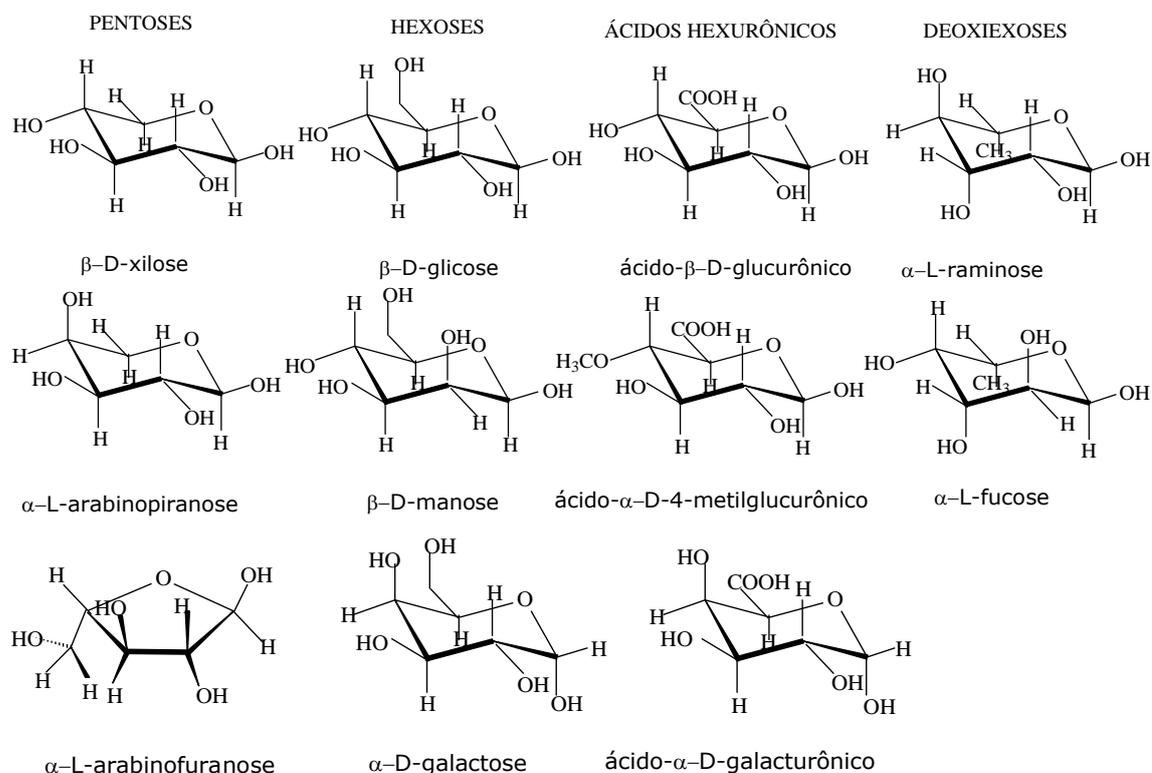


Figura 5. Estruturas presentes na hemicelulose [35].

Lignina: A lignina é uma macromolécula de estrutura complexa constituída de um polímero formado por ligações cruzadas. A lignina é responsável pela resistência mecânica das madeiras e

funciona, também, como suporte para dispersão dos metabólitos excretados pelas células [36]. Sua unidade básica é o fenil-propano com um número variável de grupos hidroxila e metoxila ligados a esse anel. Esta resina amorfa atua como um cimento entre as fibrilas de celulose e como um agente enrijecedor no interior das fibras. A força de adesão entre as fibras de celulose e a lignina é ampliada pela existência de ligações covalentes entre as cadeias de lignina e os constituintes da celulose e da hemicelulose [37, 38].

Extrativos: As substâncias solúveis ou extrativos são compostos químicos da parede celular, geralmente formados a partir de graxas, ácidos graxos, álcoois graxos, fenóis, terpenos, esteróides, resinas ácidas, ceras, e alguns outros tipos de compostos orgânicos. Estes compostos existem na forma de monômeros, dímeros e polímeros [39]. São solúveis em água ou em solventes orgânicos neutros e estão presentes principalmente na casca [37].

3.1.1 *Isolamento da celulose*

A obtenção de celulose, a partir dos mais diversos tipos de matrizes lignocelulósicas, envolve uma série de processos. Para essa produção, os extrativos são compostos indesejáveis [37]. Por isso, o processo multi-etapas de extração da celulose começa com a pré-extração, em que é utilizada uma sequência de solventes de diferentes polaridades, para remoção de extrativos.

A seguir, é feito o desmembramento do complexo lignina-celulose-hemicelulose (Figura 6), através do processo conhecido como polpação. Na polpação, a lignina e a hemicelulose são seletivamente removidas da fibra por métodos químicos, físicos, térmicos, biológicos ou por combinações destes, dependendo do grau de separação requerido e do fim a que se destina o processo [39].

Os processos químicos de polpação causam a separação entre as células através da hidrólise da lignina da parede celular produzindo polpa altamente deslignificada. Os reagentes químicos não só degradam as polioses e a lignina, mas também servem como solvente para os produtos dessa decomposição. Desta forma, obtêm-se uma polpa com um teor de celulose que é dependente do tipo e da quantidade de reagente e também das condições de temperatura e pressão do meio reacional. Uma variedade de reagentes químicos têm sido utilizados: hidróxido de sódio, hidróxido de amônia, etileno-diamina, hidróxido de cálcio, ácido fosfórico, ácido acético, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, dentre outros.

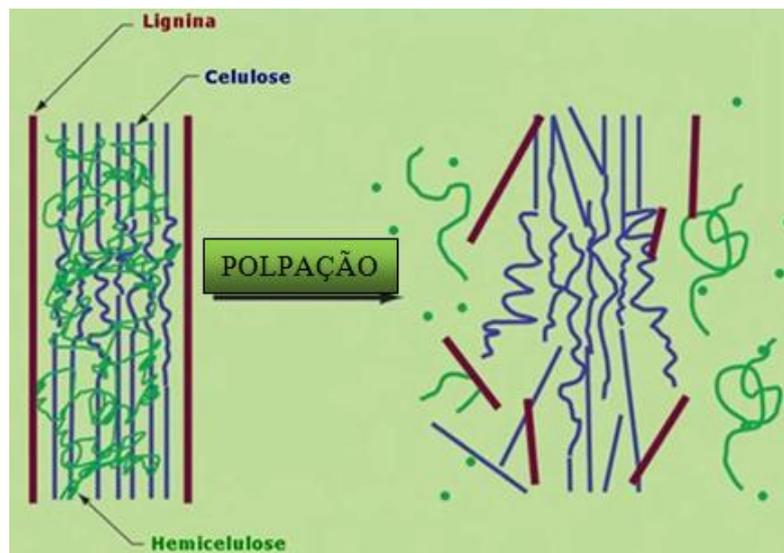


Figura 6. Representação da remoção da hemicelulose e lignina (polpação)
(Adaptado da Ref. 40)

Os métodos físicos que utilizam moinhos e irradiação por microondas atuam reduzindo o tamanho das partículas (aumento da área superficial), mas diminuem o grau de cristalinidade e o grau de polimerização da celulose.

Entre os métodos físicos de polpação, o método de explosão a vapor tem sido muito utilizado. O método consiste em tratar a biomassa com alta pressão de vapor (200-450 psi), seguida por uma liberação rápida dessa pressão. A temperatura utilizada varia entre 150 °C e 270°C e o tempo de tratamento é de alguns minutos. A descompressão causa perturbações físicas na biomassa, e os ácidos orgânicos liberados durante o processo causam a auto-hidrólise da hemicelulose e da lignina. Na verdade, esse método pode ser considerado como um método físico-químico. Ocorre uma degradação considerável da hemicelulose, porém com pouca remoção de lignina. Os resultados dependem da temperatura, tempo de tratamento, granulometria e teor de umidade. Esses pré-tratamentos que combinam métodos físicos e químicos têm sido apontados na literatura como os mais eficientes e o método de explosão a vapor tem sido sugerido como um dos métodos mais promissores para implementação industrial [41].

Entretanto, os processos de polpação não são suficientes para a extração de toda lignina presente na matéria-prima, necessitando-se de etapas subsequentes, como o branqueamento [42].

Os processos convencionais de branqueamento de polpas celulósicas envolvem a utilização de reagentes químicos à base de cloro (cloro, dióxido de cloro, hipoclorito de sódio), geralmente em uma série de etapas, dependendo do grau de alvura desejado. Esses processos apresentam o grande inconveniente da formação de compostos organoclorados, especialmente dioxinas e furanos, de toxidez elevada [13]. Legislações ambientais mais severas e demandas crescentes do

mercado por polpas branqueadas sem compostos à base de cloro têm levado à busca de processos alternativos de branqueamento. Por isso, novos reagentes têm sido estudados e o uso de cloro tem sido drasticamente reduzido. Seqüências de branqueamento totalmente livres de cloro molecular (*Elemental Chlorine-Free*, ECF) estão sendo desenvolvidas e utilizadas na indústria de polpa. Porém, a obtenção de alvuras elevadas e bons índices de deslignificação requer a utilização de fortes agentes oxidantes. Em função disto, vários reagentes como oxigênio, peróxido de hidrogênio e ozônio têm sido empregados. Mais recentemente, devido ao seu elevado poder oxidante, os *perácidos* passaram a ser considerados como potenciais substitutos para os reagentes clorados empregados para o branqueamento de polpas em seqüências ECF e como reagentes complementares em seqüências de branqueamento TCF (*Totally chlorine free*). Além disso, as polpas branqueadas com esse tipo de reagente têm apresentado bons resultados em termos de resistência mecânica, indicando baixos índices de degradação da celulose [13, 43].

Outros reagentes têm sido usados com o objetivo de ativar a ação do peróxido de hidrogênio e, entre esses, pode-se citar a tetracetil-etilenodiamina (TAED). Em sua reação com peróxido de hidrogênio, dependendo do pH, a TAED pode levar à formação de ácido peracético ou do ânion peracetato, potencializando o efeito branqueador e deslignificante do reagente, conforme mostra a Figura 7 [44, 45].

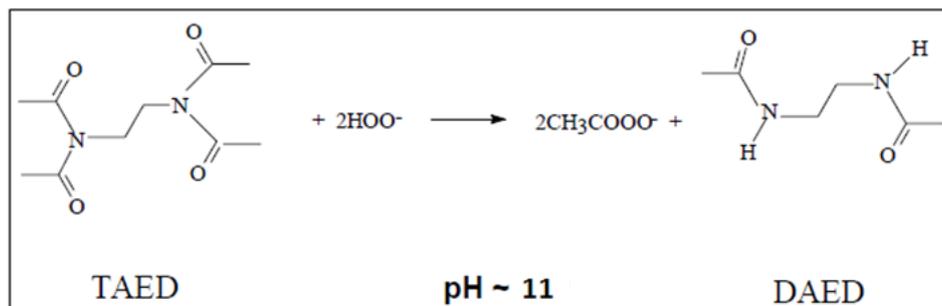


Figura 7. Reação do TAED com peróxido de hidrogênio na formação *in situ* do ácido peróxido acético [45].

Durante o branqueamento, o ânion peracetato reage com a TAED (pré-hidrólise ou hidrólise) para formar a triacetil-etilenodiamina (TriAED) e a diacetil-etilenodiamina (DAED), com a liberação de duas moléculas de ácido peracético, um mol de ácido acético e um mol de DAED, por mol de TAED [46, 47].



Coucharriere e colaboradores [47] concluíram que o sistema TAED-H₂O₂ deve ser utilizado em baixa temperatura (60-90 ° C) para evitar a decomposição do peracetato. Em pH 10,5-11 a metade do peracetato formado *in situ* se decompõe e ocorre a deslignificação com o oxigênio liberado.

Dependendo das condições, após o branqueamento, a fibra pode conter ainda alguns traços de hemicelulose e lignina e apresentar uma coloração escura. Faz-se necessário então, um tratamento posterior para obtenção da alvura desejada e para remoção completa desses componentes indesejados, que pode ser feito com a utilização de ácidos nítrico e acético [23]. O uso simultâneo de ácido acético e ácido nítrico torna a separação seletiva da celulose/hemicelulose/lignina mais eficaz. O ácido nítrico sofre degradação em dióxido de nitrogênio, oxigênio e água na temperatura utilizada, em torno de 120°C, e ocasiona reações de substituição, clivagem e oxidação nas cadeias fenólicas, provocando a ruptura das ligações de hidrogênio. Em geral, o aumento da temperatura favorece a quebra das ligações de hidrogênio, o inchamento das fibras, a difusão do agente de degradação e o aumento da taxa de degradação [48].

Na presença de ácidos fortes, sob condições de branqueamento ou sob forças mecânicas a celulose nativa se decompõe em nanocristais de celulose. Devido à sua alta razão de aspecto (relação entre comprimento e diâmetro) e alto módulo de Young essa celulose pode ser utilizada para preparação de compósitos de alta performance [49].

3.1.2 *Nanocristais de celulose*

Uma vez isolada a celulose de uma fibra vegetal, novos processos químicos e/ou físicos podem provocar modificações mais profundas na estrutura desse polímero natural, conforme se pode verificar no fluxograma representado na Figura 8. Por hidrólise ácida, é possível a obtenção de *nanocristais de celulose*, enquanto que por processos mecânicos é obtida, geralmente, a *celulose microfibrilada*.

Na literatura existe certa confusão, pois muitos termos diferentes têm sido utilizados para denominar as estruturas obtidas por degradação parcial da celulose: microfibrilas, microcristalitos, nanofibras, nanocelulose, nanofibrilas, nanocristais de celulose, ou *whiskers*. Por definição, *whiskers* são monocristais altamente perfeitos que apresentam uma grande razão de aspecto [23, 49]. Naturalmente, o tipo de estrutura obtido depende do processo utilizado e, muitas vezes, nano e micro-estruturas podem estar presentes ao mesmo tempo.

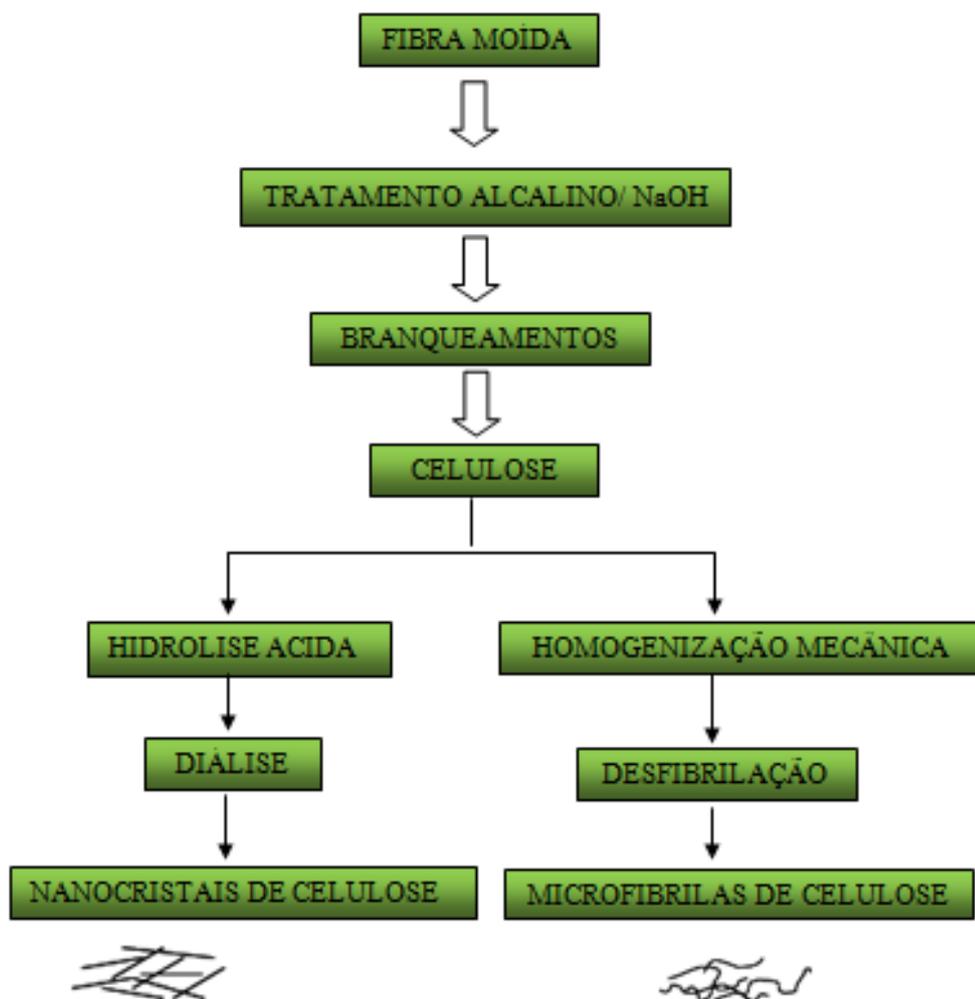


Figura 8. Processos de degradação da celulose (adaptada de Siqueira e colaboradores) [49]

A celulose pura, obtida na forma de fibrilas é constituída por regiões amorfas e cristalinas, cujas dimensões dependem da origem biológica do material. As regiões amorfas surgem como imperfeições nessas estruturas. A remoção das frações amorfas libera o conteúdo cristalino na forma de nanocristais de celulose, os *whiskers*, conforme mostrado na Figura 9. Sob condições controladas de hidrólise ácida, por exemplo, a região amorfa é destruída, deixando os segmentos cristalinos intactos, uma vez que a cinética da hidrólise da região amorfa é mais rápida do que da região cristalina, em virtude da maior permeabilidade da região amorfa [13]. Dependendo da matéria-prima e das condições do tratamento, vários tamanhos de nanocristais podem ser obtidos.

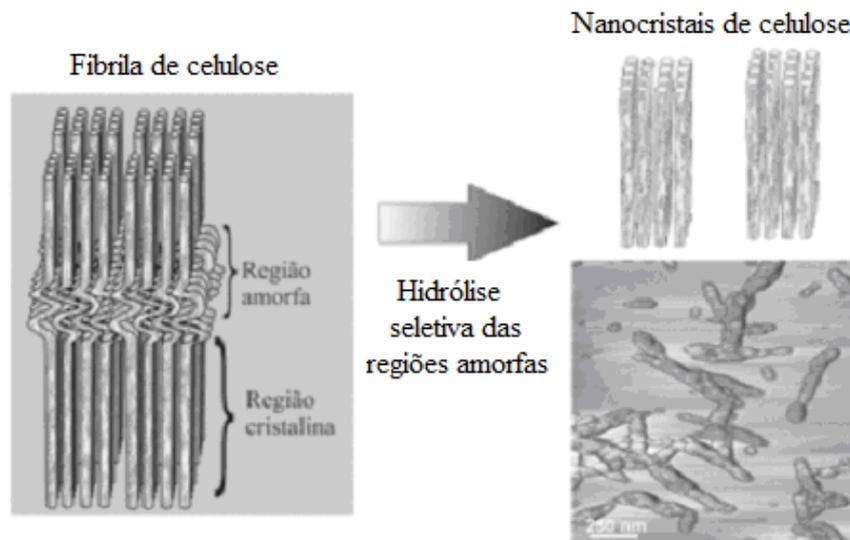


Imagem de diferença de contraste
de fase de microscopia de força atômica

Figura 9. Formação de nanocristais de celulose por hidrólise seletiva das regiões amorfas de fibrilas de celulose [13].

Nanocristais de celulose têm atraído grande interesse, principalmente por suas excelentes propriedades mecânicas e a abundância da celulose na natureza. Apresentam inúmeras vantagens em relação a outros materiais nanoestruturados como, por exemplo, o baixo custo da matéria-prima, as características diversificadas em função dos substratos naturais de origem e ao fato de não causarem danos ao meio-ambiente e aos animais. Além disso, possuem propriedades mecânicas comparáveis às de nanotubos de carbono e de nanofibras inorgânicas [50, 51]. Os nanocristais de celulose apresentam um módulo elástico da ordem de 120 – 150 GPa e são facilmente obtidos de recursos renováveis tais como madeira, algodão e outras fontes lignocelulósicas, bem como a partir da carapaça de animais marinhos conhecidos como tunicados. Podem, ainda, ser sintetizados por bactérias. Uma das melhores fontes para a obtenção de *whiskers* de celulose muito regulares, e com elevada razão de aspecto, são os animais tunicados. Nessa celulose, de origem animal, não há necessidade de separação da hemicelulose e lignina como no caso dos materiais lignocelulósicos. Os *whiskers* de tunicados podem apresentar uma razão de aspecto próxima a 70 e uma significativa área superficial de aproximadamente $150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [52].

Muitos pesquisadores têm relatado a preparação e caracterização de nanocristais de celulose provenientes de diferentes fontes lignocelulósicas [53 - 55].

As dimensões dos nanocristais de celulose obtidos a partir de materiais lignocelulósicos podem variar em função do material de origem e também da metodologia empregada na sua

preparação [56]. Em seu trabalho de revisão, Dufresne e colaboradores [30], apresentaram as razões de aspecto de diferentes nanocristais isolados de fontes lignocelulósicas, como por exemplo, da palha de trigo (razão comprimento/diâmetro = 45), da madeira ($L/d = 45$) e do bagaço de cana ($L/d = 64$), entre outros [56].

O efeito do tempo de hidrólise ácida tem sido avaliado por muitos pesquisadores. Foi verificado por Dong e colaboradores [57] que o aumento no tempo de hidrólise da celulose de algodão, utilizando ácido sulfúrico, provocou uma diminuição no comprimento dos nanocristais e um aumento na carga superficial dessas partículas, em decorrência da extensão do processo de sulfonação. Beck-Candanedo e colaboradores [58] verificaram que *whiskers* de celulose da madeira ficavam mais curtos, porém com menor polidispersão, quando submetidos a um período maior de hidrólise ácida.

Outro fator que afeta o tamanho dos nanocristais de celulose é a temperatura utilizada durante a hidrólise ácida. Elazzouzi-Hafraoui e colaboradores [59] isolaram *whiskers* de celulose em quatro temperaturas diferentes e observaram a redução do tamanho dos *whiskers* com o aumento da temperatura de hidrólise. Por outro lado, não verificaram uma correlação clara entre o efeito da temperatura e o diâmetro dos *whiskers*.

A concentração de ácido utilizada normalmente varia entre 55 % e 65 % [60- 66].

As características de dispersão dos *whiskers* no sistema aquoso parecem depender do tipo de ácido utilizado no processo de hidrólise [67]. *Whiskers* preparados com ácido sulfúrico mostraram-se mais estáveis em suspensões aquosas que *whiskers* preparados com ácido clorídrico, por apresentarem suas superfícies carregadas negativamente. Segundo Araki e colaboradores [68], a carga da superfície é um importante parâmetro que controla as interações entre os *whiskers* e se reflete no comportamento reológico das suspensões. Van den Berg e colaboradores [66] utilizaram ácido sulfúrico e ácido clorídrico 3N para isolar *whiskers* de tunicados. Com ácido sulfúrico, os pesquisadores obtiveram nanopartículas com cargas na superfície, enquanto que com ácido clorídrico isso não foi observado. Sabe-se que a dispersão dos *whiskers* em água requer a existência de repulsão eletrostática, comumente obtida pela introdução dos grupos sulfato no tratamento com ácido sulfúrico. Entretanto, a utilização de solventes próticos, como o *m*-cresol e o ácido fórmico, permitiu uma boa dispersão dos *whiskers* de tunicados isolados, mesmo aqueles que não apresentaram carga superficial.

Paul e colaboradores prepararam nanocristais de celulose a partir de fibras de bananeira utilizando o método de explosão a vapor. Eles obtiveram como resultado nanofibrilas de celulose com estruturas em rede com alto grau de dureza. Este estudo abre novos caminhos para diversificadas aplicações ecológicas [69].

3.1.3 Nanocompósitos com whiskers de celulose

Nanocompósitos poliméricos são definidos como sistemas onde matrizes poliméricas apresentam cargas dispersas nas quais pelo menos uma dimensão é inferior a 100 nm. Ao contrário dos compósitos convencionais, os nanocompósitos poliméricos apresentam um baixo teor de nanopartículas bem dispersas na matriz, não sendo necessária a incorporação de uma grande quantidade de carga para que se obtenham boas propriedades mecânicas [49]. Os nanocompósitos com *whiskers* de celulose são obtidos pela incorporação física de nanocristais de celulose em matrizes poliméricas. As propriedades desses materiais dependem dos nanocristais de celulose, da matriz polimérica, da interação entre ambos e, especialmente, da adequada distribuição das cargas na matriz. A importância da boa dispersão dos *whiskers* nas matrizes poliméricas tem sido relatada por vários pesquisadores como pré-requisito para alcançar resultados desejáveis quando da aplicação dessas nanopartículas como materiais de reforço mecânico [70, 71].

Desde os primeiros trabalhos de Favier e Cavallé [72, 73] inúmeros nanocompósitos poliméricos têm sido obtidos através da incorporação física de *whiskers* de celulose em matrizes poliméricas. Entretanto, a elevada concentração de grupos hidroxila na superfície dos *whiskers* e a possibilidade de formação de ligações de hidrogênio entre esses grupos produzem uma tendência à aglomeração e ao enovelamento [11]. Por isso, os nanocristais de celulose, geralmente obtidos por hidrólise ácida, costumam ser mantidos em suspensão aquosa após o seu isolamento, visando reduzir a interação entre os grupos hidroxila. Essa característica praticamente limita seu uso a polímeros solúveis em água ou em outros solventes de alta constante dielétrica, tais como DMSO ou etilenoglicol [74, 75].

Em polímeros sintetizados em emulsão aquosa, diferentes procedimentos têm sido empregados na preparação de nanocompósitos com *whiskers* de celulose, após a mistura do látex polimérico com a suspensão de *whiskers*:

- a) evaporação lenta da água para formação de filme à temperatura ambiente (*film casting*);
- b) liofilização, seguida de compressão ou extrusão.

Dessa maneira, tem sido obtidos filmes com a nanocarga bem dispersa, sem ocorrência de segregação ou associação. Verificou-se um elevado efeito reforçante, especialmente acima da temperatura de transição vítrea (T_g) da matriz, muito superior àquele obtido com materiais fibrosos convencionais baseados em celulose, o que foi explicado através do efeito de

percolação, como resultado da formação de uma rede de cadeias de nanofibras de celulose unidas por ligações de hidrogênio [49].

Dufresne e colaboradores [76] utilizaram *whiskers* de sisal em uma matriz de poli (acetato de vinila) e verificaram a formação de uma rede de percolação, responsável pelo aumento das propriedades mecânicas e da estabilidade térmica. Acima do limite de percolação não foram observados maiores benefícios.

Whiskers de celulose obtidos da palha de trigo foram utilizados como reforço em uma matriz termoplástica de poli (estireno-co-acrilato de butila) [77], utilizando dois métodos de preparação: a) uma mistura da suspensão aquosa dos nanocristais com o látex do copolímero foi liofilizada e moldada; b) usando a mesma mistura, foi feita a evaporação do solvente de modo a formar um filme (*film casting*). Foi verificado que o efeito reforçante foi maior no segundo caso. O comportamento foi explicado pela sedimentação da carga durante a evaporação, com formação de uma rede de whiskers governada pelo mecanismo de percolação.

Nanocompósitos de PVC com *whiskers* foram preparados misturando uma suspensão dos *whiskers* com uma microssuspensão de PVC, seguida de liofilização. Após adição de plastificante e lubrificante o material foi processado a 180 °C por 5 min e depois prensado, tendo sido obtidos filmes transparentes [78]. Foi observado forte aumento no módulo elástico e na resistência à tração, proporcional à concentração das fibras (até 12.4%), tendo os corpos de prova se tornado esbranquiçados antes da ruptura.

Estudos utilizando *whiskers* de celulose como reforço para o amido também têm sido relatados [79, 80, 54]. No trabalho de Orts [80] o amido foi pré-gelificado por aquecimento de uma solução aquosa, misturado com as nanofibrilas e processado em uma extrusora. Para a obtenção de filmes a mistura foi submetida a *film casting*. Um aumento de aproximadamente cinco vezes foi verificado no módulo de Young dos materiais com a utilização de 9% de nanofibrilas.

Entre as matrizes poliméricas mais utilizadas na preparação de nanocompósitos com *whiskers* de celulose encontram-se o poli (ácido láctico) – PLA [11, 81-84] e o poli (álcool vinílico) – PVA [11, 85, 86].

Fibrilas de celulose foram utilizadas na preparação de bionanocompósitos de PLA e PHB (poli-hidroxibutirato) [87]. Para diminuir o emaranhamento das fibras celulósicas e aumentar a dispersão das mesmas com as matrizes, sua superfície foi modificada com uma dispersão aquosa de um copolímero etileno-ácido acrílico e com copolímero estireno/anidrido maleico de baixa massa molecular, aumentando seu potencial de interação com as resinas ácida e básica. Por microscopia eletrônica de transmissão verificou-se que as nanofibras ficaram parcialmente

dispersas nas matrizes. As propriedades mecânicas dos nanocompósitos foram inferiores às aquelas previstas por cálculos teóricos em ambos os nanocompósitos.

Nanofibras obtidas a partir de linho, cânhamo, nabo e polpa de celulose foram utilizadas na preparação de compósitos a 10% em PVA, através de processo em solução, produzindo um significativo aumento na resistência à tração e no módulo dos materiais [86].

Das resinas termoplásticas, o polipropileno (PP) isotático é uma opção versátil, devido à sua alta estabilidade térmica, facilidade de processamento, boa resistência à abrasão e à corrosão [88]. O polipropileno isotático cristaliza-se em três diferentes formas cristalinas α , β e γ . A forma α é a fase cristalina mais estável, sendo normalmente obtida por cristalização do material fundido. A estrutura da fase α pode apresentar duas modificações, α_1 e α_2 , obtidas por diferentes tratamentos térmicos do material. A modificação α_1 é obtida por cristalização rápida a partir do material fundido [89], já a modificação α_2 é obtida em tratamentos térmicos em temperaturas superiores a 150°C. A modificação β , hexagonal, é obtida por cristalização de material contendo agentes nucleantes. A modificação γ é observada a partir da cristalização do polipropileno isotático em pressões elevadas, ou em frações de baixa massa molar. A célula unitária desta fase é triclinica (vide figura no anexo II).

A mais baixa transição no polipropileno surge em 20 K (-253 °C) e tem sido atribuída à rotação lateral do grupo metila nas regiões amorfas. Esta transição é reduzida em 10% através do recozimento a 140 °C [90]. Uma transição larga e de baixa intensidade, situada entre -80 e -100 °C também é observada. Acredita-se que esteja relacionada à movimentação de pequenos segmentos, envolvendo oito átomos. Por volta de 0 °C encontra-se outra transição, sendo esta fortemente dependente da percentagem de cristalinidade, tornando-se insignificante em teores de cristalinidade muito altos. Há uma transição dúctil-frágil associada a esta temperatura em polímeros com baixa cristalinidade, além de um grande amortecimento mecânico avaliado por meio do ensaio dinâmico-mecânico. Ao que tudo indica, esta parece tratar-se da Tg principal do PP. Na faixa entre 60 e 100 °C ocorre outra transição, a qual parece ter a sua magnitude aumentada com o aumento da fração amorfa. Esta temperatura de transição é aumentada pelo recozimento e pelo aumento do teor de cristalinidade. Este pico tem sido referido como uma transição de desordem cristalina, ou um processo pré-fusão.

Termoplásticos como o PP, quando reforçados, passam a ter grande aplicação e apresentam aspectos favoráveis como alta resistência química e ao impacto [88]. Porém, a preparação de nanocompósitos de *whiskers* de celulose com termoplásticos apolares, tais como PP e polietileno (PE), tem sido um desafio para os pesquisadores. Diferentes métodos têm sido experimentados

visando à adequada dispersão da carga na matriz polimérica, de modo a produzir boas propriedades.

A modificação química da superfície dos *whiskers* de celulose é uma alternativa para o aumento da sua compatibilidade com matrizes apolares e tem como desafio manter a integridade da estrutura cristalina, envolvendo somente os grupos hidroxila reativos da superfície dos *whiskers* [89, 90]. Entretanto, algumas vezes resulta na diminuição das propriedades mecânicas [91].

Conforme mencionado no item anterior, a hidrólise da celulose com ácido sulfúrico introduz grupos sulfônicos na superfície dos *whiskers*, promovendo uma repulsão eletrostática entre os mesmos [92]. Essas mesmas forças eletrostáticas auxiliam os *whiskers* a se manterem em suspensão quando dispersos em água, porém dificultam sua dispersão em meios menos polares. Assim, para se conseguir uma boa dispersão dos *whiskers* de celulose em polímeros apolares, como é o caso do polipropileno, técnicas específicas de preparação dos materiais devem ser testadas. O uso de surfactantes é o método mais simples para alcançar a estabilidade da dispersão. Entretanto, se for usada uma grande quantidade de surfactante, pode haver perda de propriedades do material [93].

O CTAB (brometo de hexadeciltrimetilamônio) e o ácido esteárico têm sido utilizados como surfactantes para dispersão dos *whiskers* em meios apolares [94]. O CTAB é um surfatante catiônico que apresenta a estrutura: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Br}^-$.

O mecanismo de dispersão, por ação do CTAB, dos *whiskers* sulfonados por ação do CTAB pode ser visualizado pelo esquema da Figura 10.

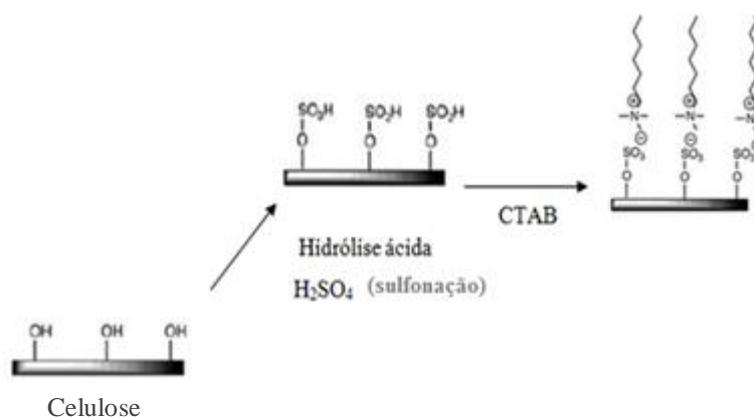


Figura 10. Esquema da sulfonação e posterior uso do CTAB [adaptado da Ref. 94]

Outras alternativas que podem ser empregadas para melhorar a dispersão dos WH de celulose em matrizes poliméricas são: (1) utilização de um polímero mediador que permita

simultaneamente interações com as nanopartículas e com a matriz polimérica (exemplo: PP modificado com anidrido maleico); (2) modificação química da superfície dos *whiskers*, elevando a sua hidrofobicidade (exemplo: organosilanos); (3) liofilização dos *whiskers*, como forma de eliminar a água presente nas suspensões, sem permitir o reagrupamento das cadeias de celulose [42].

Alcoxissilanos tem se mostrado muito eficientes como agentes de acoplamento em sistemas orgânico-inorgânicos, tais como PP e fibras de vidro. Mais recentemente seu uso tem sido estendido para compósitos de polímeros com cargas lignocelulósicas. O mecanismo usualmente proposto para a compatibilização sugere a formação inicial de grupos silanóis, os quais reagem com as hidroxilas da celulose eliminando água (Figura 11). Estudo recente, entretanto, mostrou que a hidrólise do silano produzindo grupos silanóis não é condição indispensável para que se estabeleça a adsorção dos silanos nas fibras celulósicas, a qual pode ser conseguida também através de interações do tipo van der Waals [95]. Gousse e colaboradores [96] observaram que a silanização leve da celulose permitiu dispersar suspensões desse material em solventes apolares.

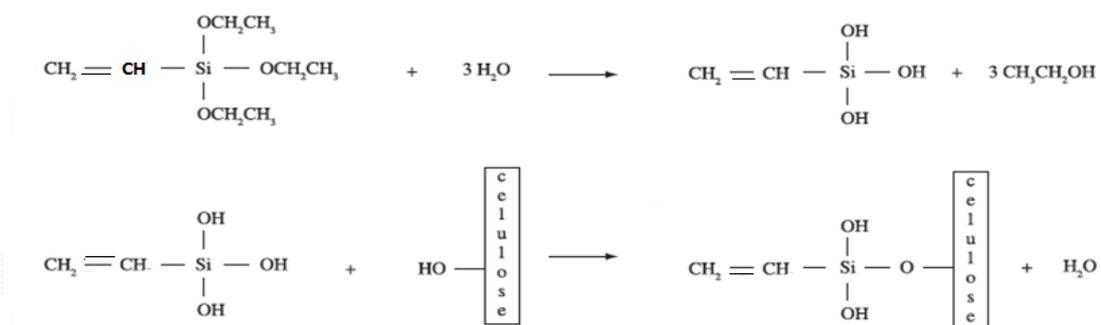


Figura 11. Mecanismo de acoplamento do viniltriétoxissilano (VTES) com as fibras celulósicas [95].

O tratamento das fibras celulósicas com PP modificado com anidrido maleico é outra alternativa para a compatibilização de matrizes apolares com cargas celulósicas [97]. A modificação química do polipropileno com anidrido maleico (PP-AM) e sua ligação com a superfície celulósica são visualizadas na Figura 12. Observa-se a formação de ligações covalentes através de reações de esterificação e interações secundárias por ligações de hidrogênio entre o anidrido maleico do PP-AM e as hidroxilas da celulose [98]. Após esse tratamento, a energia superficial das fibras celulósicas aumenta até um nível próximo ao da matriz polimérica, aumentando a adesão interfacial [97].

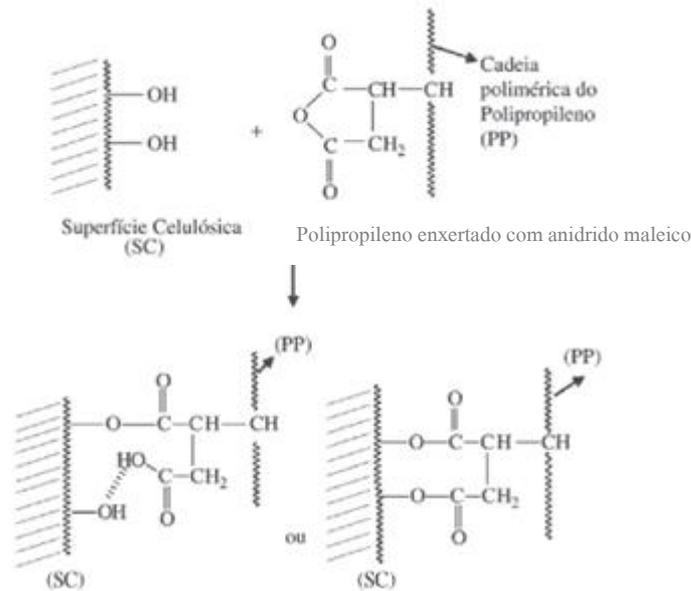


Figura 12. Mecanismo de acoplamento do PP-AM com as fibras celulósicas [70]

3.1.4 Nanocompósitos de poliolefinas com whiskers de celulose

Existe um número muito limitado de estudos referentes à incorporação de *whiskers* de celulose em matrizes apolares como o PP. Ljungberg [52] adicionou *whiskers* de celulose de tunicados a uma matriz de PP, os quais foram preparados segundo três metodologias diferentes: na forma de agregados sem tratamento superficial; na forma de agregados tratados superficialmente com PP-AM; e individualizados, dispersos com surfactante. PP atático, solubilizado em tolueno à quente (110°C), foi misturado aos *whiskers*, anteriormente dispersos em tolueno. A utilização dos *whiskers* na forma de agregados produziu filmes opacos, enquanto os *whiskers* que foram previamente dispersos com surfactantes produziram filmes transparentes. Imagens de MET mostraram que os agregados permaneceram dessa forma, mesmo após a dispersão em tolueno e combinação com o polímero. Além disso, os filmes confeccionados com agregados de *whiskers* apresentaram menor resistência mecânica. Os autores verificaram que o módulo diminuiu à medida que aumentou o teor de *whiskers* incorporado ao nanocompósito. As propriedades mecânicas dos nanocompósitos foram dependentes não somente das interações carga/carga como também da qualidade da dispersão.

Gray [88] isolou nanocristais da celulose de algodão, por hidrólise ácida, e preparou nanocompósitos com PP na forma de sanduíche, intercalando um filme de celulose obtido por evaporação do solvente entre dois filmes de PP e fundindo a 200 °C. Porém o autor constatou uma má dispersão das partículas nanométricas no polímero fundido.

Nanofibrilas de celulose obtidas da palha de arroz por um processo de ultrasonicação de alta intensidade foram extrusadas com PP por Wu e colaboradores [55]. Não foram observadas melhoras significativas nas propriedades de tração dos materiais variando o teor de nanofibras de 2 a 11%. Também não foram obtidas melhores propriedades após a adição de PP modificado com anidrido maleico.

Yang e colaboradores [99] estudaram nanofibrilas de celulose dispersas em PP usando TGA. Os materiais foram misturados no estado fundido, utilizando uma câmara de mistura e posteriormente foram injetados. As análises de TGA foram feitas de amostras que foram submetidas a sequências de processamento. Considerando o baixo resíduo produzido pela matriz, os autores verificaram que as variações na massa residual eram devidas somente às cargas presentes. Apesar da pequena variação de massa residual de amostras submetidas a diferentes tempos de processamento, os autores propuseram que a dispersão da carga na matriz aumentou.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

Foi utilizado polipropileno (PP) fornecido pela BRASKEM, Triunfo-RS, na forma de *pellets*, com densidade de 0.91 g/cm³ e índice de fluidez de 3,5 g/10 min (230 °C/2160 g). A casca de arroz (CA) foi doada pelo Engenho Meirebe, Eldorado do Sul-RS e a testa de soja (TS) foi fornecida pela Solae do Brasil.

Foram também utilizados: celulose microcristalina comercial MCC (Quimsul, Brasil), 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), tetraacetililenodiamina (TAED) (Acros Organics), viniltrióxido de silano, VTES Silan GF56 (Wacker Chemie), xileno produzido pela VETEC Quim. LTDA, o surfactante Tween 80 (Synth LTDA), Polipropileno enxertado (PP-AM): Uniroyal 3200, produzido pela Polybonde o surfactante CTAB (Sigma Aldrich).

4.2 Preparação da casca de arroz e testa de soja

A casca de arroz (CA) foi moída em um picotador de facas rotatórias Brabender com peneira de 1,00mm. A CA obtida foi caracterizada quanto à distribuição granulométrica através do método de peneiramento vibratório a seco, correspondente aos padrões ASTM de 150 e 16 *mesh* e tamanho de partículas de 106 e 1200 µm, respectivamente. A testa de soja (TS) foi recebida com granulometria de 4 mm. Após a moagem e peneiramento, a CA e a TS obtidas foram secas em temperatura controlada de 80°C, até massa constante, e posteriormente armazenadas em dessecador.

4.3 Remoção de extrativos da casca de arroz e da testa de soja

Os materiais são submetidos à extração em um sistema de Soxhlet, onde são usados três solventes em ordem crescente de polaridade: hexano, álcool etílico e água. A metodologia segue a norma TAPPI, 1997 [100]. Em uma aparelhagem limpa e desengordurada de extração por Soxhlet, deve-se colocar um cartucho com pelo menos 15 g de matéria vegetal, contida por um chumaço de algodão, e conectado a um balão de vidro com 450 mL de solvente. O conjunto

balão-extrator é conectado a um condensador e aquecido em manta aquecedora. O número de refluxos é ajustado até que o líquido no interior do Soxhlet apresente uma coloração límpida. Este procedimento é repetido para os três solventes. O teor de extrativos é calculado pela equação 5:

$$\text{Equação 5 : } \frac{\text{MAI} - \text{MAF}}{\text{MAI}} \times 100 = \% \text{ TE}$$

Onde :

MAI: massa da amostra inicial, em g

MAF: massa da amostra final, após extração por diferentes solventes, em g

%TE: teor percentual de extrativos

4.4 Remoção da hemicelulose e lignina

Após o procedimento de extração, foi feito o processo de polpação, para solubilização da lignina. CA e TS foram tratadas com 5% NaOH (m/m), durante 30min, a 121°C e 2atm de pressão em autoclave (Stermax, Modelo 12 EHD).

Finalmente, os materiais foram submetidos a duas etapas de branqueamento. Na etapa 1 foi feita a reação com H₂O₂ (2%) e tetra-acetil-etileno-diamina (TAED), em pH 12, a 48°C, durante 12h. Na etapa 2 do branqueamento, foi feito tratamento com ácido acético (80%) e ácido nítrico (70%), a 120°C, durante 30min. Após sucessivas lavagens com etanol e água destilada, a celulose foi então seca a 60°C, até peso constante.

4.5 Isolamento dos whiskers de celulose

A celulose purificada foi misturada com ácido sulfúrico 64% (m/m) na proporção de 1: 8,75 (g/ mL) na temperatura de 25°C para a CA ou 45°C para a TS, conforme descrito por Dong e colaboradores [57]. Os seguintes tempos de hidrólise foram empregados: 30, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos. A reação de hidrólise foi interrompida com a adição de água gelada. O excesso de ácido sulfúrico foi removido com a fase aquosa, após centrifugação (3000 rpm, 30min), usando centrífuga ALC, modelo PK 120. Os *whiskers* foram dispersos em água com o uso de ultrassom (Thornton, Model USC-1400), a suspensão foi colocada em membrana de diálise (Fisher, cut-off

10.000-14.000 Da), imersa em água, até pH neutro (Figura 13). As suspensões de *whiskers* de casca de arroz (WHCA) e *whiskers* de testa de soja (WHTS) foram armazenadas em freezer.



Figura 13. Esquema do isolamento dos *whiskers* de celulose

4.6 Tratamento dos *whiskers*

4.6.1 Silanização

0,0133 mL de VTES foram adicionados a 15 mL da suspensão aquosa de *whiskers*, em 50 mL de água destilada, de modo a produzir uma suspensão com uma razão VTES/*whiskers* de 2% m/m. O sistema foi colocado em refluxo, sob constante agitação, durante 2h, para obtenção dos *whiskers* de celulose silanizados. Os produtos foram armazenados em freezer. Na sequência os materiais foram liofilizados.

4.6.2 Liofilização

A suspensão aquosa de *whiskers* (WH) foi submetida a um processo de liofilização, em câmara liofilizadora (liofilizador Termofisher, modelo Micromoduly YO-115), até total sublimação da água e peso constante.

4.7 Preparação de nanocompósitos de PP com *whiskers* de casca de arroz

Os filmes foram preparados por *solvent casting* conforme está demonstrado pela Figura 14. A suspensão WH/PP em xileno foi colocada em uma placa de Petri e o solvente foi evaporado em estufa a vácuo com temperatura de 80°C até peso constante. Posteriormente, o material foi prensado durante 5 minutos em prensa hidráulica (Carver Monarch), com temperatura de 175°C,

na pressão mínima, utilizando espaçadores. A espessura média dos corpos de prova foi de 0,45 milímetros e largura de 7,2 milímetros.

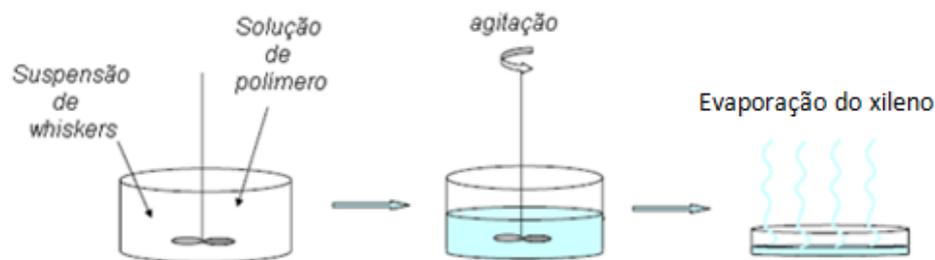


Figura 14. Esquema da preparação por *solvent casting*

4.7.1 Filmes de polipropileno preparados com whiskers silanizados

Primeiramente, os *whiskers* silanizados, em suspensão aquosa, foram transferidos para xileno por um processo de troca de solventes, com a sequência água – acetona – xileno, de acordo com o seguinte procedimento:

- a) o material suspenso em água foi centrifugado;
- b) o sólido resultante foi disperso em acetona e novamente centrifugado; o procedimento foi repetido 3 vezes;
- c) o sólido resultante foi redisperso em xileno e novamente centrifugado; o procedimento foi repetido 3 vezes.

A suspensão dos WH silanizados, em xileno, foi empregada na preparação dos nanocompósitos de PP. O PP foi dissolvido em xileno a quente (120-130 °C) e incorporado à suspensão de *whiskers*. Foi utilizado um agitador Ultra-Turrax (IKA T25) para homogeneização da mistura durante 5 minutos, com velocidade de 9500 rpm. Na sequência, os materiais foram submetidos ao mesmo tratamento descrito no item 4.6.

A concentração de WH utilizada foi de 1, 3 e 5% em massa com relação ao polímero.

4.7.2 Filmes de polipropileno preparados com whiskers liofilizados

Os *whiskers* liofilizados foram dispersos em xileno, utilizando ultrassom durante 30 min para auxiliar na dispersão. A seguir, para melhorar a dispersão dos *whiskers* no polímero, foi utilizado o surfactante monooleato de sorbitano etoxilado 20 EO, Tween 80 (fórmula: $C_{64}H_{124}O_{26}$ e massa molar: 1310,0), na razão 1:4. A característica hidrofílica da cadeia de

polioxietileno faz com que o Tween atue como dispersante. O PP foi dissolvido em xileno, a 120-130 °C, e combinado com a suspensão de *whiskers* liofilizados.

Na sequência, os materiais foram submetidos ao mesmo tratamento descrito no item 4.6.

4.7.3 Filmes de polipropileno preparados com *whiskers* liofilizados e PP-AM

Primeiramente o PP-AM (1% m/m) foi dissolvido em xileno a quente (105-110 °C) e incorporado à suspensão de *whiskers*. A suspensão (PP-AM/WH) foi colocada no ultrassom para dispersão dos *whiskers* durante 2 horas. O PP foi dissolvido em xileno a quente (120-130 °C) e incorporado a suspensão de PP-AM/WH/xileno, preparada previamente. Na sequência, os materiais foram submetidos ao mesmo tratamento descrito no item 4.6.

A fim de melhorar a dispersão dos *whiskers* no polímero foi utilizado o surfactante brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) (fórmula: C₁₉H₄₂BrN e massa molar: 364,5).

4.8 Caracterização dos materiais

4.8.1 Caracterização dos materiais celulósicos

A CA, a TS, as celuloses e os *whiskers* derivados desses materiais foram caracterizados utilizando-se as técnicas e procedimentos descritos a seguir. Também foi caracterizada uma amostra de celulose microcristalina comercial (MCC).

Determinação do teor de cinzas na casca de arroz: A metodologia foi baseada na norma TAPPI D586-97 Método B [101]. Uma amostra de CA seca de cerca de 1g foi colocada em um cadinho previamente calcinado e levado à mufla, a uma temperatura de 1000°C, por 35 min. O teor percentual de cinzas é calculado pela equação 6:

$$\frac{MRAC - MR}{MA} \times 100 \% = \% TC \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

MRAC: massa do recipiente com amostra

MR: massa do recipiente, em g

MA: massa da amostra, em g

%TC: teor percentual de cinzas

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): Análises de morfologia das partículas foram feitas utilizando um microscópio eletrônico de varredura modelo JSM-6060 do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS (CME/UFRGS).

Análise Termogravimétrica (TGA): As amostras (17 mg) foram aquecidas até 700 °C, com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio, num fluxo de 50mL min⁻¹. As análises foram feitas em um analisador térmico TA Instruments, modelo TGA Q5000 IR, cuja microbalança tem uma precisão de ± 0.1 µg.

Calorimetria Exploratória Diferencial Modulada (MDSC): Frações das amostras previamente submetidas à secagem a vácuo foram prensadas entre folhas de alumínio, na forma de filmes com aproximadamente 0,2 mm de espessura, e cortadas como disco de 5 mm de diâmetro com auxílio de um furador de papel circular. As amostras foram colocadas em cápsulas de alumínio e apresentaram massa de aproximadamente 7mg. O padrão de referência foi uma cápsula de alumínio com tampa, sem amostra, e as análises foram realizadas sob nitrogênio a um fluxo de 50 mL min⁻¹. As análises de MDSC foram feitas no equipamento DSC Q2000 da TA Instruments. Dois procedimentos foram realizados na amostra de celulose de CA após branqueamento: no primeiro deles a amostra foi equilibrada a 35 °C e aquecida até 395°C sob taxa de 5 °C min⁻¹. No segundo procedimento, a amostra de CA, numa rampa de 30°C min⁻¹, foi aquecida desde a temperatura ambiente até 150°C e mantida nesta temperatura por 5min, num procedimento para remoção da água absorvida [102, 103]. A seguir a amostra foi aquecida de 35 °C a 395 °C a 5°C min⁻¹ numa amplitude de modulação foi de +/-1°C e um período de 60s.

Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (ATR-FTIR): A superfície dos materiais foi caracterizada através de espectroscopia na região do infravermelho por refletância atenuada, utilizando um espectrofotômetro com transformada de Fourier Nicolet modelo 6700, operando na região de 4000 a 700 cm⁻¹, com resolução de 2 cm⁻¹.

Difração de Raios X – As análises de raios X foram realizadas utilizando um difratômetro modelo Siemens D500 no modo de reflexão com um ângulo incidente 1,54 Å, radiação de CuK α .

O índice de cristalinidade das celuloses de casca de arroz e da testa de soja foi determinado a partir do difratograma, utilizando o método de Segal, conforme foi citado por Thygesen [104]. A Equação 7 foi usada para calcular o percentual de cristalinidade da amostra (X_{CR}):

$$X_{CR} = \frac{I_{200} - I_{AM}}{I_{200}} \times 100\% \quad \text{Equação 7}$$

Onde I_{200} corresponde à intensidade do pico 200, correspondente tanto à fração amorfa como à cristalina, ao passo que o I_{AM} corresponde somente à fração amorfa da amostra, que deve ser descontado (Figura 15). No difratograma, considera-se I_{AM} como a intensidade do segmento de mais baixa altura entre os picos 200 e 110.

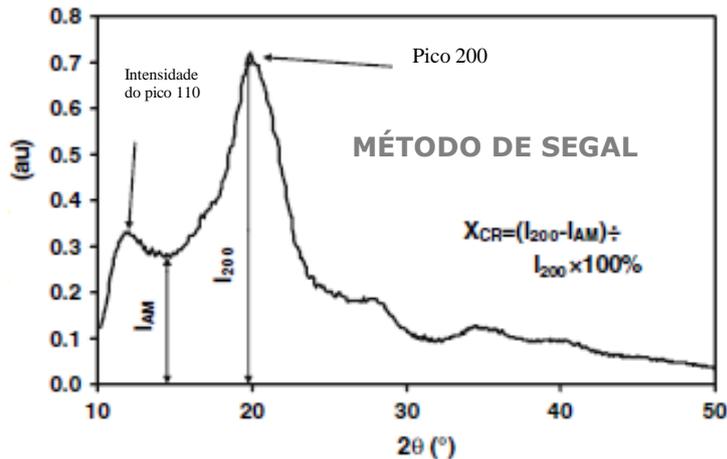


Figura 15. Difratograma da celulose para cálculo da cristalinidade pelo método de Segal [104].

4.8.2 Caracterização dos nanocompósitos e dos whiskers

Análises termo-dinâmico-mecânicas (DMA): Os nanocompósitos foram caracterizados utilizando o analisador DMA Q800 V 7.0 Module Multi-Frequency, da TA Instruments. Foram avaliados o módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e tan delta. As medidas foram realizadas com a frequência de 1Hz, taxa de aquecimento de $3^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em um intervalo de temperatura variando do -30 até 130°C com taxa de deformação de 0,1%. A espessura média dos corpos de prova foi de 0,45 milímetros, largura de 7,2 milímetros e comprimento de 10-12 milímetros.

Análise termogravimétrica (TGA): A análise termogravimétrica fornece informações características sobre o comportamento de materiais diante de um aumento progressivo de temperatura. Por meio do termograma é possível comparar diferentes comportamentos e visualizar o efeito dos tratamentos [105, 106]. O equipamento usado foi o TGA Q50 V 6.7. As condições experimentais foram: faixa de temperatura de 30 a 700°C , razão de aquecimento de

20°C min⁻¹ e atmosfera em nitrogênio com vazão de 50 mL min⁻¹, cadinho de alumina e massa da amostra de aproximadamente 12 mg.

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC): Thermal Analyst TA Instruments modelo 2100: as análises foram feitas sob atmosfera de nitrogênio. Estes ensaios foram realizados sob condições moduladas utilizando uma taxa média de aquecimento (ϕ) de 5°C.min⁻¹, uma amplitude de modulação (A_T) de 1°C e um período de 60s (P) variando da temperatura de 2 °C a 395 °C. A temperatura de cristalização (T_C), a temperatura de fusão (T_m) e o grau de cristalinidade (X_c) do PP nos nanocompósitos foram obtidos. O grau de cristalinidade do PP nos nanocompósitos foi determinado pelo uso da relação:

$$X_c = (\Delta H_m / w \cdot \Delta H_m^o) * 100 \quad (8)$$

Onde: ΔH_m é a entalpia de fusão obtida através do pico endotérmico, ΔH_m^o é a entalpia de fusão descrita para o PP 100% cristalino (190 J g⁻¹) [107] e w é a fração em massa para o PP nos nanocompósitos.

A extensão da cristalização foi avaliada pela relação:

$$T_C - T_{ONSET} \quad (9)$$

Onde: T_C é a temperatura de cristalização, que corresponde ao pico da curva de cristalização e T_{ONSET} é a temperatura do início da cristalização [108].

Espalhamento de Luz: Para comprovação da obtenção dos *whiskers* foi utilizado espectrômetro de espalhamento de luz (Brookhaven Instruments) com laser He-Ne (Coherent) de comprimento de onda 632 nm. As intensidades foram correlacionadas em um correlador modelo BI-9000AT. As amostras foram centradas em uma cuba óptica contendo decalina, tendo em volta um sistema de termostatização por banho de água. As análises foram feitas a 298K. O polarizador foi calibrado com benzeno ou com tolueno, tendo-se obtido valores pararázão de despolarização concordantes com os valores tabelados [107, 109, 110].

Para obtenção das curvas de distribuição do tempo de relaxação, uma inversão da transformada de Laplace foi aplicada às funções, utilizando-se a rotina REPES [111], incorporada ao programa Gendist [112].

Microscopia óptica de Luz Polarizada: As amostras foram analisadas em microscópio óptico invertido da marca *Olympus*, modelo PM20, utilizando lentes com aumento de 40x, com imersão em óleo e alta abertura (A.N.=1,4). Uma pequena quantidade de suspensão aquosa de *whiskers* foi colocada sobre uma lâmina de vidro com dimensões de 10x3 cm, recoberta com uma lamínula.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET): A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM, JEOL JEM 1200FxII) foi utilizada para a caracterização morfológica dos *whiskers*. As amostras de *whiskers* em suspensão aquosa foram colocadas em um *grid* de carbono sobre cobre de 400 *mesh*, tendo o excesso de água sido eliminado durante o preparo. As espécies foram contrastadas usando uma solução 2% de acetato de uranila. Após a análise, as dimensões (comprimento/diâmetro) dos *whiskers* foram determinadas usando o programa Image Tools.

Microscopia de Força Atômica (AFM): um microscópio de força atômica da marca Agilent modelo AFM 5500 com ponta de nitreto de silício (Si_3N_4) em *modo de contato* foi utilizado para análise de amostras de *whiskers* de casca de arroz.

5. Resultados e Discussão

5.1. Isolamento e caracterização da celulose da casca de arroz e testa de soja

5.1.1. Isolamento e caracterização da celulose de casca de arroz

A casca de arroz utilizada como matéria-prima para a extração da celulose foi previamente moída e peneirada, de acordo com metodologia descrita na Seção Experimental. A Figura 16 mostra a morfologia desse material, através das imagens de MEV. As imagens mostram que a casca de arroz possui uma superfície externa muito irregular, com protuberâncias, lembrando a aparência de uma espiga de milho. A superfície interna é mais lisa. Após a moagem (Figura 16b), as partículas apresentaram tamanhos variáveis, com quebra preferencial no sentido longitudinal.

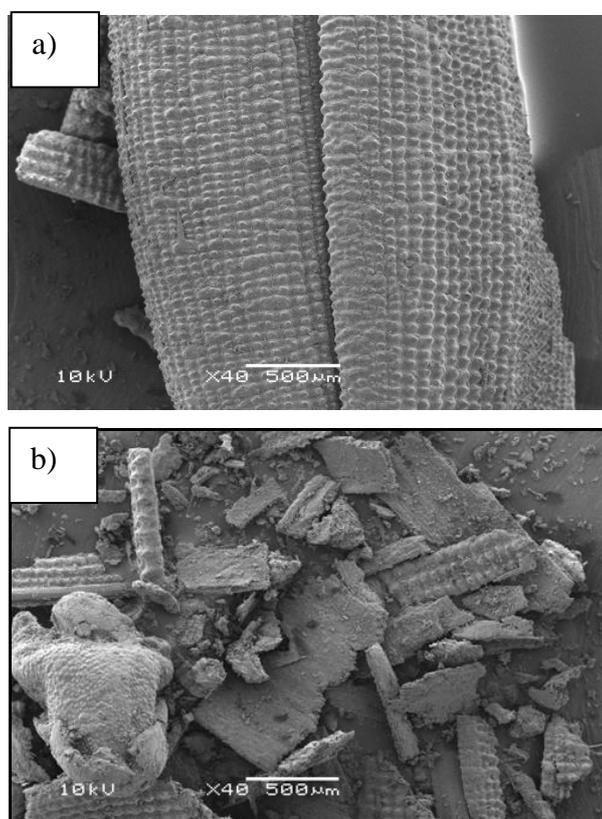


Figura 16. Morfologia: a) da casca de arroz antes da moagem; b) da casca de arroz após moagem [113]

Conforme procedimento de peneiramento vibratório descrito na parte experimental, efetuou-se análise da distribuição granulométrica das partículas obtidas que mostrou uma fração significativa (cerca de 70%) de tamanhos entre 212 e 600 μm (Figura 17).

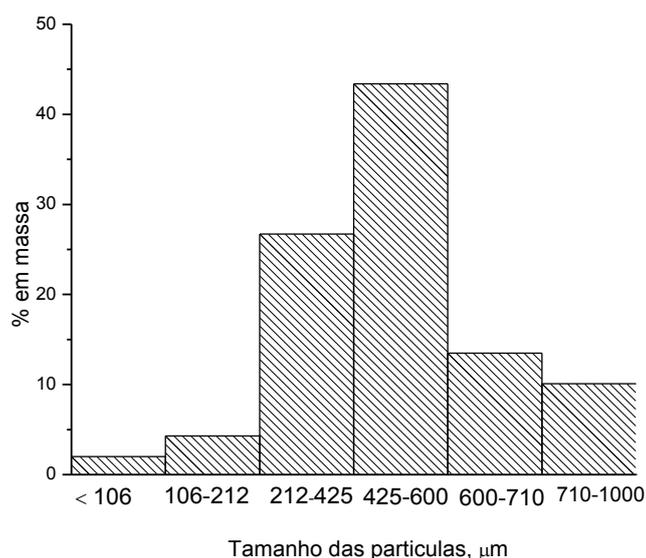


Figura 17. Distribuição granulométrica das partículas de casca de arroz após a moagem

O teor percentual de cinzas encontrado para a casca de arroz, após tratamento térmico a 1000 °C, por 35 minutos, em mufla, foi de 16 %. Este é um teor relativamente alto em comparação a outros materiais lignocelulósicos comuns e que se deve ao elevado teor de sílica presente na casca de arroz.

O percentual médio de extrativos encontrado para a casca de arroz após a sequência de extrações com os três solventes foi de 6,8%.

A Figura 18 mostra a imagem da superfície das partículas de CA após a etapa de extração por solventes, onde novamente podem ser visualizadas pequenas partículas de sílica, conforme já relatado na literatura [114].

Através das imagens de MEV, mostradas na Figura 19, é possível avaliar o ataque sofrido pelas partículas de CA após a etapa de polpação. Pode-se verificar que as partículas passaram de achatadas para parcialmente enroladas após 15 minutos de tratamento com solução de NaOH em autoclave (Figura 19a). Pela Figura 19b foi possível observar que toda sílica foi removida após o ataque alcalino. A Figura 19c mostra que o ataque químico produzido pelo tratamento apresentou uma direção preferencial, no sentido transversal, provavelmente onde estavam localizadas as regiões mais ricas em lignina.

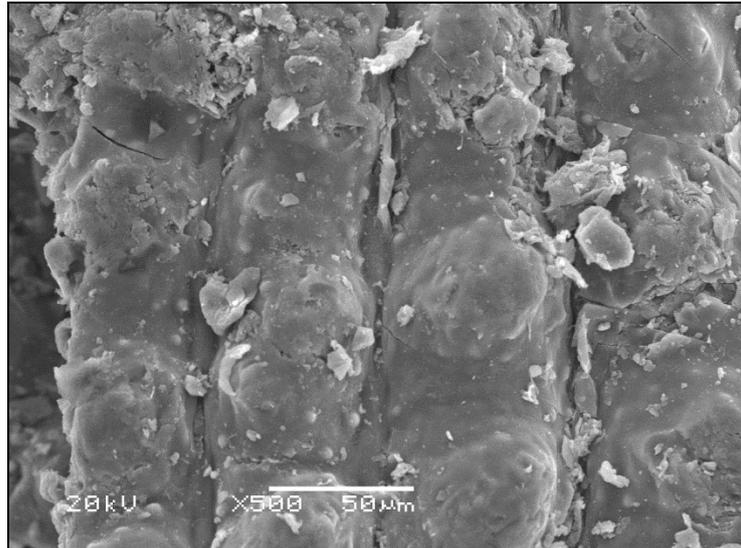


Figura 18. Imagem de MEV da superfície das partículas de CA após a extração com solventes (ampliação 500x)

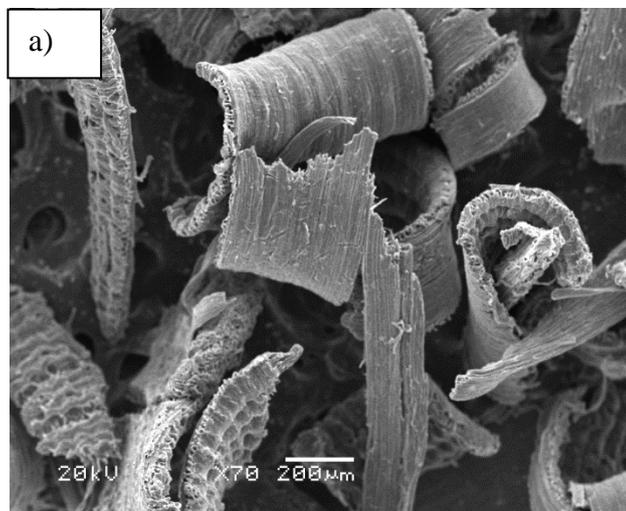


Figura 19. Imagens de MEV: a) e b) da casca de arroz após 15 minutos de tratamento com NaOH na autoclave com ampliação 70x e 2000x e c) da casca de arroz após 30 minutos de tratamento com NaOH na autoclave com ampliações 500x (continua...).

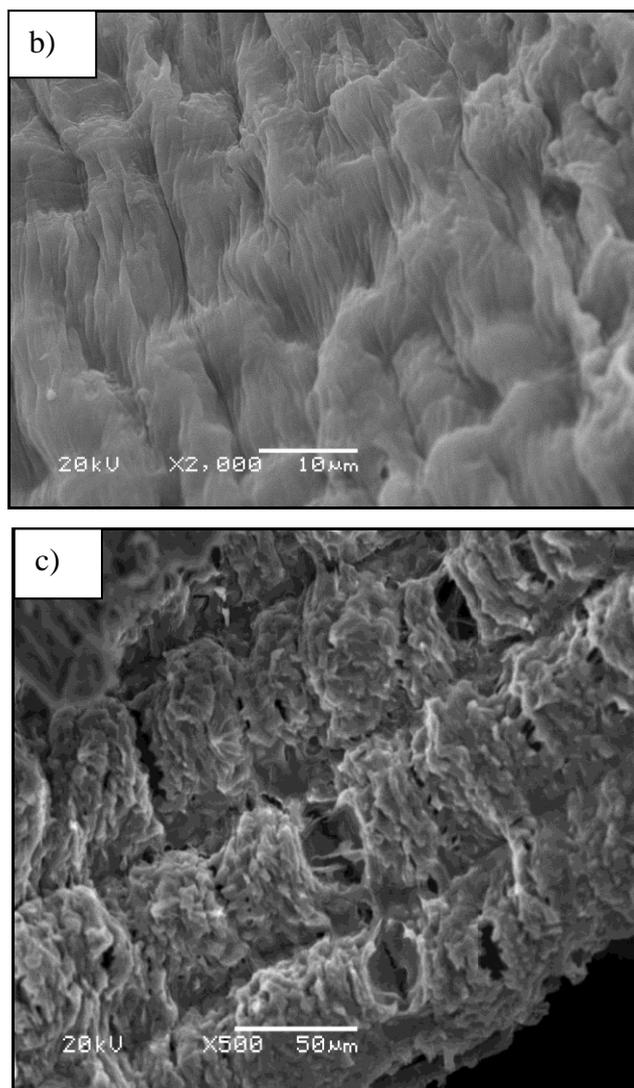


Figura 19. (...continuação) Imagens de MEV: a) e b) da casca de arroz após 15 minutos de tratamento com NaOH na autoclave com ampliação 70x e 2000x e c) da casca de arroz após 30 minutos de tratamento com NaOH na autoclave com ampliações 500x.

Micrografias com maior ampliação (2000x) dos produtos obtidos após a etapa de polpação, com 15, 30 e 60min de tratamento na autoclave para CA (Figuras 20a, 20b e 20c) mostram superfícies muito atacadas, com espaços vazios pronunciados, como resultado da dissolução da lignina e seus derivados. Na Figura 21a podem ser visualizados filamentos na superfície, nas regiões onde se observavam anteriormente protuberâncias. Comparando as Figuras 20b e 20c não se verifica alteração significativa da superfície ao se passar de 30 para 60 minutos de autoclave, indicando que 30 minutos de tratamento são suficientes nesta etapa.

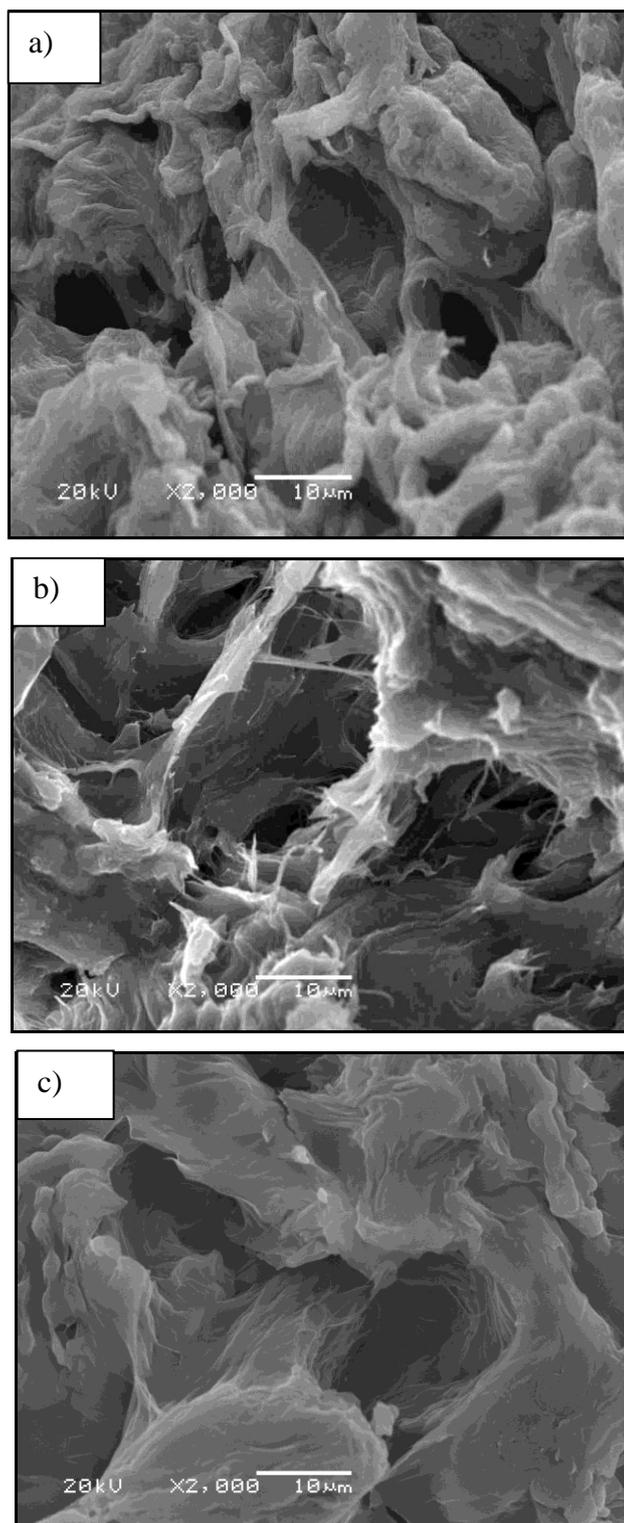


Figura 20. Imagens de MEV das partículas de CA após a etapa de polpação: a) 15 min de autoclave; b) 30 min de autoclave; c) 60 min de autoclave.

A Figura 21 mostra imagens de MEV da epiderme interna da CA obtidas após 15min de autoclave (Figura 21a) e 30min de autoclave (Figura 21b). Na Figura 21a pode-se visualizar que a superfície é mais lisa do que na Figura 21b.

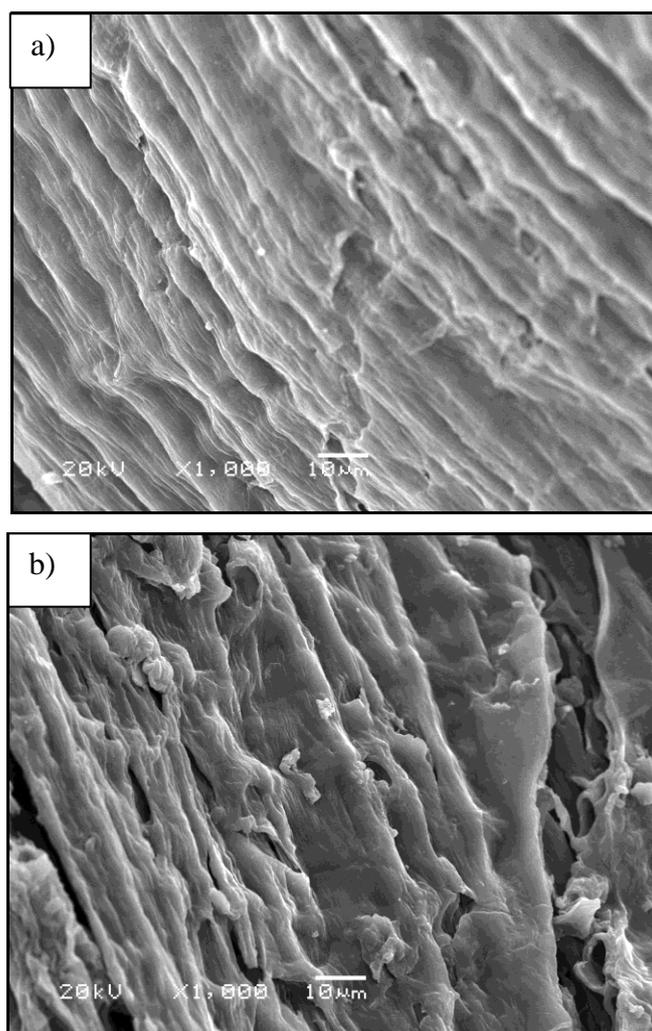


Figura 21. Imagens de MEV da epiderme interna de CA, após: a) 15min de autoclave; b) 30min de autoclave.

5.1.2 Isolamento e caracterização da celulose de testa de soja

A estrutura celulósica da testa de soja (TS) apresenta *cutícula*, *epiderme* (células paliçádicas ou macroesclerídeos), *hipoderme* (células em ampulheta ou osteoesclerídeos) e *células parenquimatosas*.

A Figura 22 mostra a morfologia da testa de soja como recebida, observada no presente trabalho através de MEV.

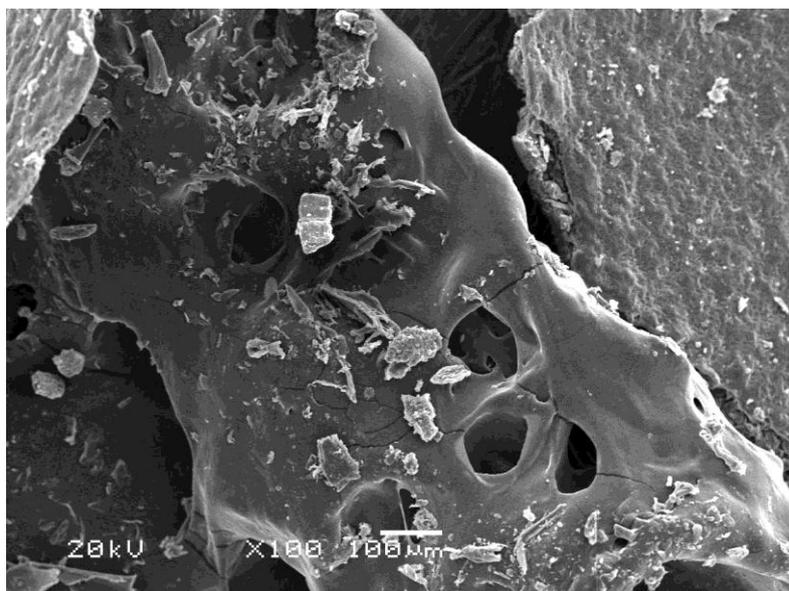


Figura 22. Imagem de MEV da TS como recebida (ampliação 100x)

As células da camada paliçádica apresentam-se alongadas com uma posição perpendicular à superfície da testa. A hipoderme constitui-se de uma camada de células uniforme, contínua em toda testa e apresenta parede celular de espessura não uniforme com a presença de grandes espaços intercelulares. Segundo a literatura [115], sabe-se que o parênquima lacunoso é composto de 6-8 camadas de células parenquimatosas, as quais são tangenciais à superfície da testa e possuem a parede celular fina.

O percentual médio de extrativos encontrado para a testa de soja após a sequência de extrações foi de 29,8%.

Após 15 minutos de autoclave, nas Figuras 23a e 23b, podem ser observadas as células paliçádicas (formadoras da epiderme), as células ampulheta (que formam a hipoderme) e as células parenquimatosas. Após 30 minutos de autoclave as células ampulheta (Figura 23c) tornam-se mais detalhadamente visíveis.

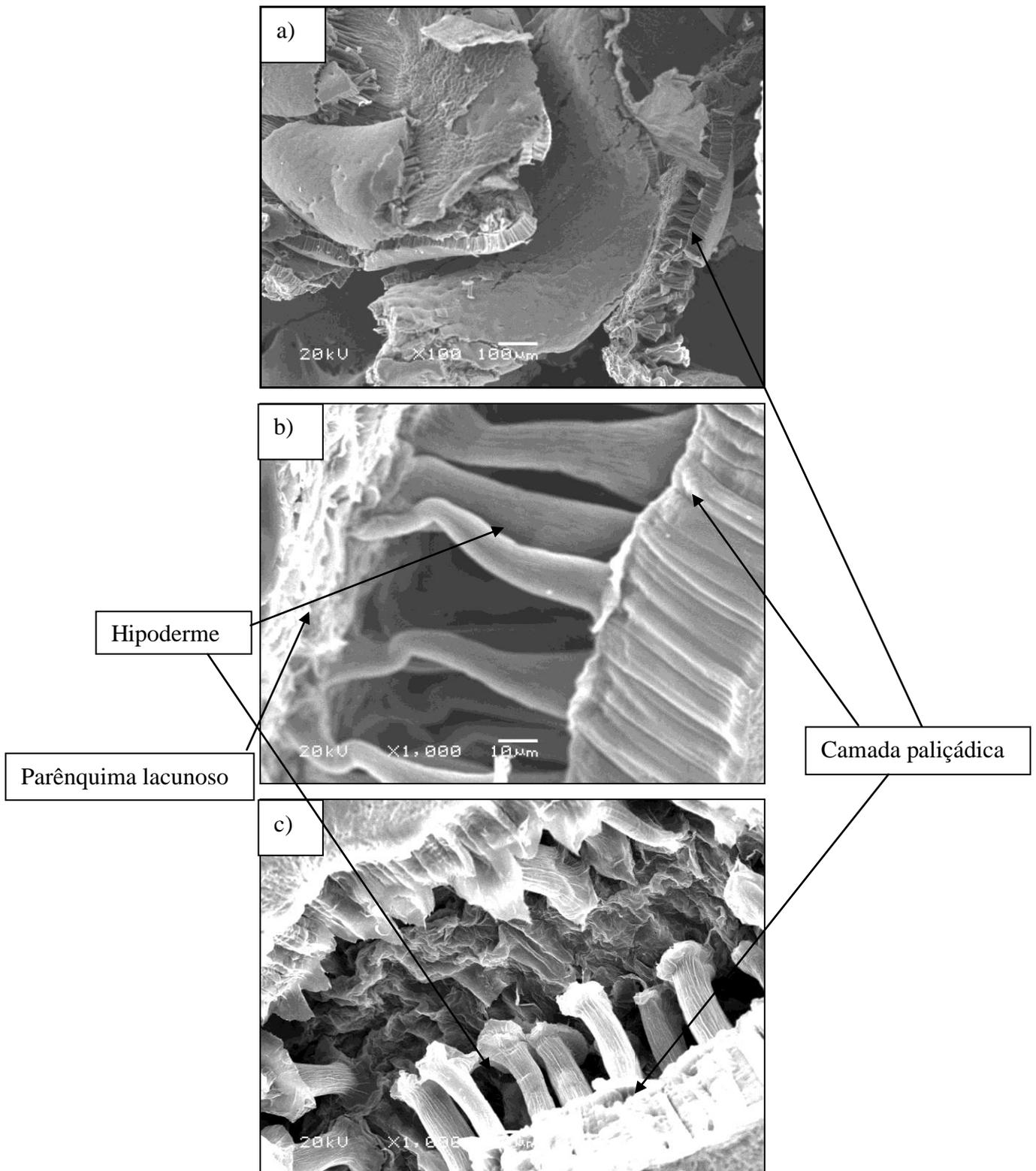


Figura 23. Morfologia: a) da TS após 15 minutos de autoclave com ampliação de 1000x; b) das células de ampulheta na TS após 15 minutos de autoclave com ampliação de 1000x; c) da superfície das células parenquimatosas após 30 minutos de autoclave com ampliação de 1000x.

A Figura 24 refere-se à superfície da testa de soja após a remoção de extrativos.

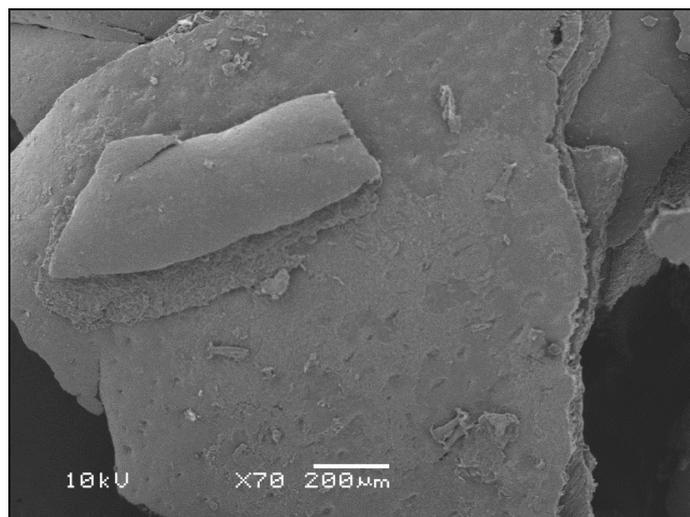


Figura 24. Imagem de MEV da superfície da TS: após a extração com solventes (ampliação 70x)

Na Figura 25, pode-se verificar o início do desmembramento da estrutura celular parenquimatosa, após 15 minutos de tratamento com solução de NaOH na autoclave.

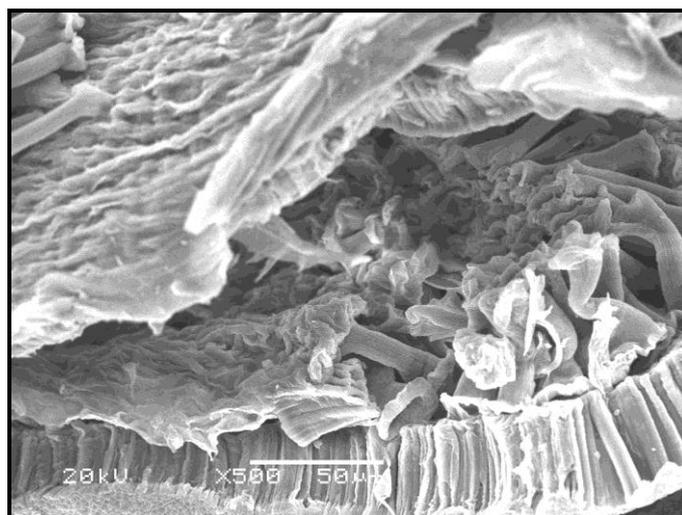


Figura 25. Imagem de MEV da superfície das partículas de TS após 15min de autoclave com ampliação de 500x.

A Figura 26a mostra o ataque ao parênquima lacunoso e alteração na forma das células ampulhetas após 60 minutos de autoclave. A Figura 26b evidencia que as células ampulhetas apresentam estrutura fibrosa. Comparando as Figuras 23c e 26a verificam-se alterações na superfície das células parenquimatosas ao se passar de 30 para 60 minutos de autoclave. No entanto, tendo em vista que há mais duas etapas de branqueamento, não há necessidade de se

utilizar 60 minutos de autoclave, o que significaria maior gasto de energia, uma vez que a lignina e hemicelulose remanescentes serão removidas ao final do branqueamento.

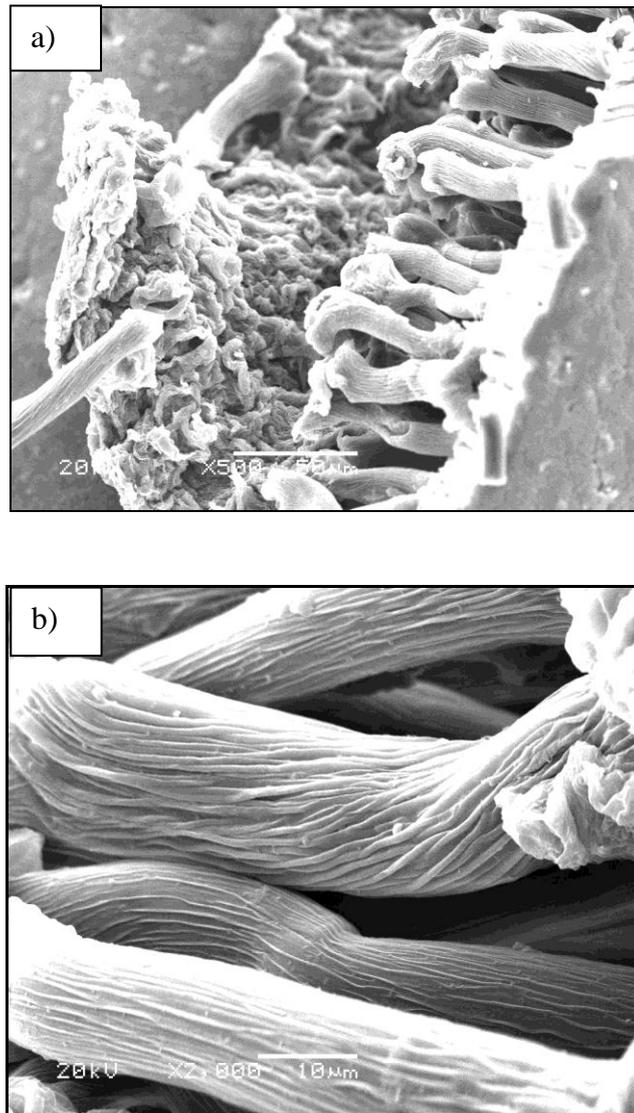


Figura 26. Imagem de MEV da superfície das partículas de TS após a etapa de 60 minutos de polpação na autoclave. Ampliação: a) 500x; b) 2.000x.

Na Figura 27 pode-se observar o total desmembramento das células parenquimatosas ocorrido após a segunda etapa do branqueamento II e 15 minutos de autoclave.

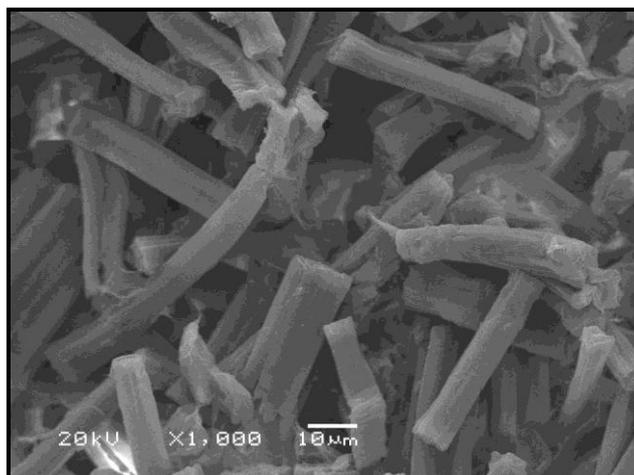


Figura 27. Imagem de MEV das células parenquimatosas celulose da TS (15 min de autoclave e 40min de branqueamento II).

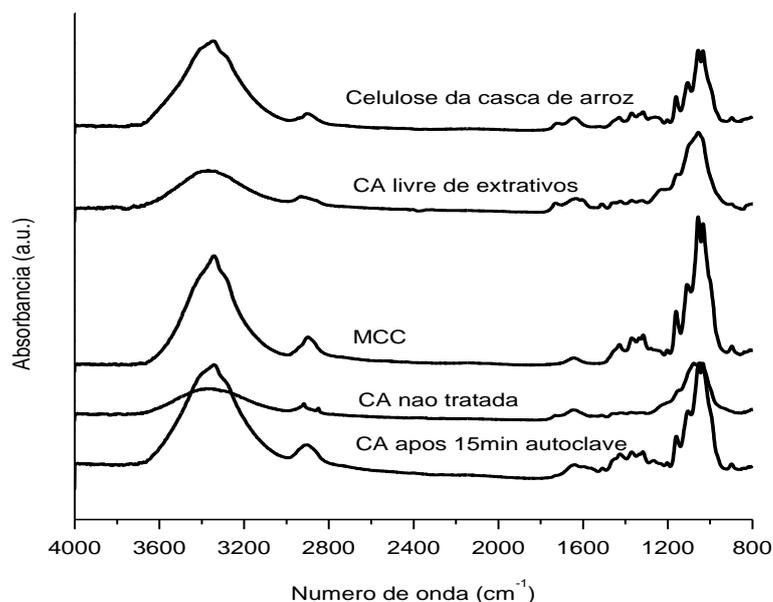
5.1.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho por refletância atenuada (ATR-FTIR) da celulose de casca de arroz e testa de soja

A espectroscopia de absorção no infravermelho tem sido muito utilizada na pesquisa com materiais celulósicos, pois representa um método simples de obter informações diretas sobre as mudanças que ocorrem após diferentes tratamentos químicos. Neste trabalho a espectroscopia no infravermelho foi utilizada para avaliar a remoção da hemicelulose e da lignina após os processos químicos aos quais a casca de arroz e a testa de soja foram submetidas.

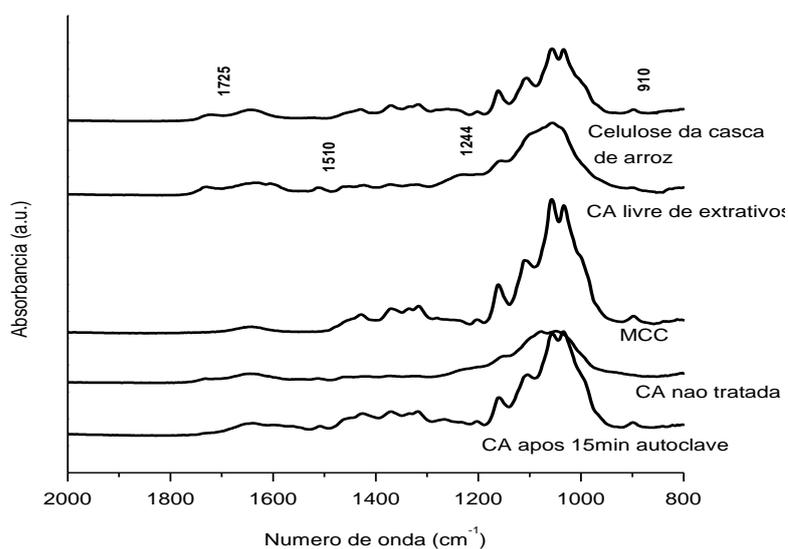
Na Figura 28 são mostrados os espectros no infravermelho da casca de arroz não tratada, da casca de arroz livre de extrativos, da casca de arroz após o processo de polpação e da celulose da casca de arroz. Também é mostrado o espectro no infravermelho de uma amostra de celulose microcristalina comercial, para comparação.

Observa-se que todas as amostras apresentaram duas regiões principais de absorção. A primeira região corresponde ao intervalo entre $2700-3500\text{ cm}^{-1}$ e a segunda corresponde ao intervalo entre $800-1800\text{ cm}^{-1}$, aproximadamente. As bandas largas localizadas entre $3300-3360\text{ cm}^{-1}$ são referentes aos estiramentos dos grupos –OH enquanto que as bandas em 2900 cm^{-1} são referentes às vibrações de estiramento dos grupos CH. A banda em 1640 cm^{-1} poderia ser relacionada ao estiramento C=C dos anéis aromáticos da lignina, porém essa banda também está presente no espectro da celulose comercial. De acordo com vários autores, [42, 116, 117], essa banda em 1640 cm^{-1} refere-se a um modo de deformação angular de água adsorvida na celulose. Todas as amostras foram cuidadosamente secas antes da realização das análises, porém, como

relatado na literatura [105], é muito difícil remover completamente a água da celulose, devido às fortes interações que existem entre essas duas espécies.



a)



b)

Figura 28. Espectros ATR-FTIR: a) da casca de arroz não tratada, casca de arroz livre de extrativos, casca de arroz após o processo de polpação, celulose da casca de arroz e celulose microcristalina comercial; b) expansão dos espectros na região de 800 a 2000 cm⁻¹.

A banda de absorção entre 1176-1200 cm⁻¹ é característica do modo vibracional de estiramento de ligação C-O-C. Na região 1049-1202 cm⁻¹ surgem vibrações C-O-C referentes ao anel da piranose. Os espectros da CA não tratada e da CA livre de extrativos mostram duas

absorções características de lignina: uma banda fraca em 1510 cm^{-1} (estiramento do anel aromático) e outra mais fraca entre $1244\text{-}1208\text{ cm}^{-1}$ (estiramento C-O de éter) que estão ausentes na celulose purificada. De acordo com Viera e colaboradores [115], a ausência dessas bandas indica que a maior parte da lignina foi removida. No espectro da celulose da casca arroz pode ser identificado um pico em 1725 cm^{-1} que provavelmente tem origem na acetilação parcial da celulose durante a etapa 2 do branqueamento, onde é utilizado ácido acético. Isso tem sido mencionado, também, por outros autores [42, 116, 117].

Nos espectros da casca de arroz não tratada e da casca de arroz livre de extrativos pode ser identificada também uma banda em 1734 cm^{-1} que tanto pode ser atribuída a um estiramento de C=O de cetona ou éster (grupos acetilester e ésteres urônicos) presentes na hemicelulose como de grupos carboxílicos de ácidos ferúlico e p-cumáricos da lignina, conforme relatado por Zuluaga e colaboradores [117] e Sun, [42] para outros resíduos agrícolas.

Pode-se verificar, ainda, que no espectro do material obtido após o processo de polpação não se observa nenhuma absorção na região das carbonilas, mostrando a remoção da hemicelulose e da lignina. Como a amostra ainda não foi tratada com ácido acético nesta etapa, não ocorre banda de absorção resultante de acetilação.

Na Figura 29 são mostrados os espectros no infravermelho da testa de soja não tratada, da testa de soja livre de extrativos, da polpa após 15 min de autoclave e da polpa de celulose da testa de soja após o processo de branqueamentos I e II. Novamente é mostrado o espectro da celulose microcristalina comercial, para comparação.

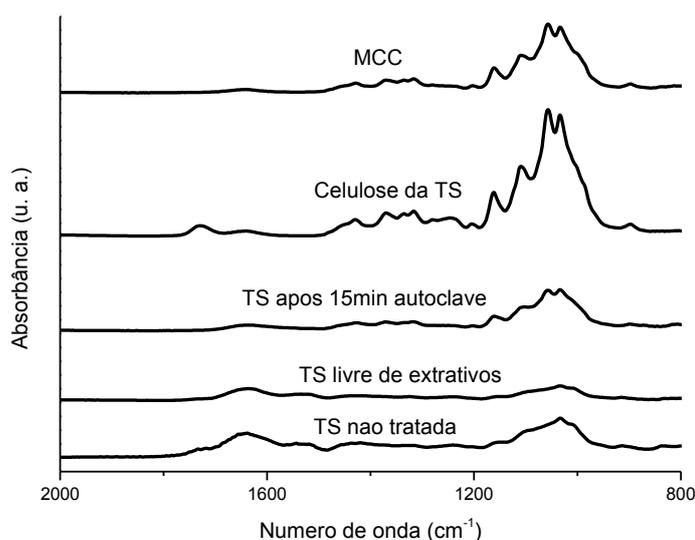


Figura 29. Espectros ATR-FTIR: a) da testa de soja não tratada, testa de soja livre de extrativos, testa de soja após 15 min de autoclave (polpa de celulose), polpa de celulose de testa de soja após o processo de branqueamento I, celulose da testa de soja e celulose microcristalina comercial.

Nos mesmos espectros, pode ser identificada também uma banda em 1734 cm^{-1} que, como mencionado acima para a casca de arroz, pode ser atribuída a um estiramento de $\text{C}=\text{O}$ de cetona ou éster presente na hemicelulose (grupos acetilester e ésteres urônicos) como de grupos carboxílicos de ácidos ferúlico e p-cumáricos da lignina.

O espectro da testa de soja após 15 min de autoclave não mostra a presença dessas três absorções.

O espectro da celulose de testa de soja não mostra nenhuma absorção na faixa de $1540\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, mas evidencia picos a 1730 cm^{-1} e 1240 cm^{-1} resultantes provavelmente da utilização de ácido acético na etapa II do branqueamento. Tendo em vista que as absorções características da lignina e da hemicelulose estão ausentes já após o tratamento na autoclave e que o espectro da celulose da testa de soja é semelhante ao da celulose microcristalina comercial (MCC), conclui-se que o processo empregado é eficiente para a remoção da lignina e da hemicelulose.

5.1.4. Análise termogravimétrica da celulose da casca de arroz e testa de soja

A degradação térmica dos materiais foi estudada através do uso de termogravimetria. As curvas de degradação são mostradas nas Figuras 30 e 31.

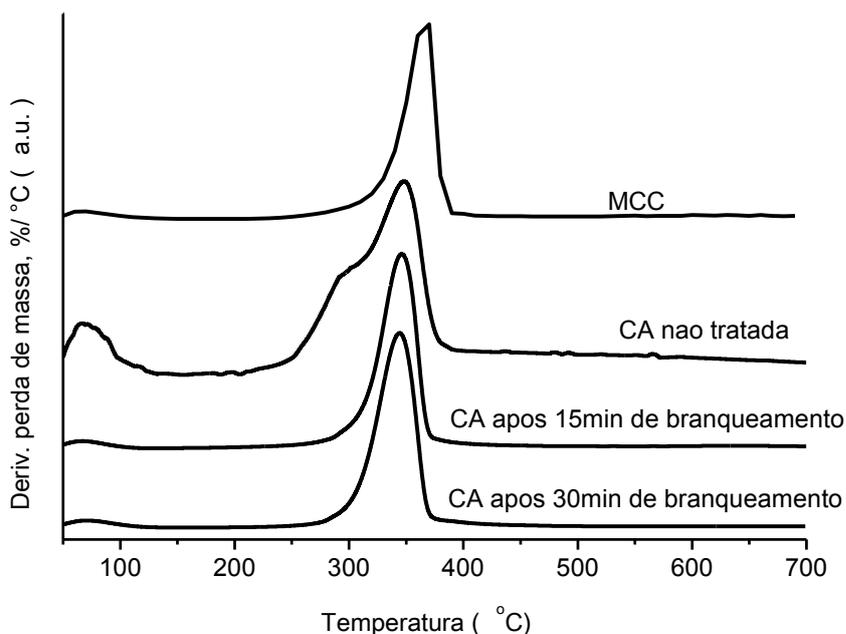


Figura 30. Curvas DTG: Celulose da CA após 30min de branqueamento, Celulose da CA após 15min de branqueamento, CA não tratada e MCC.

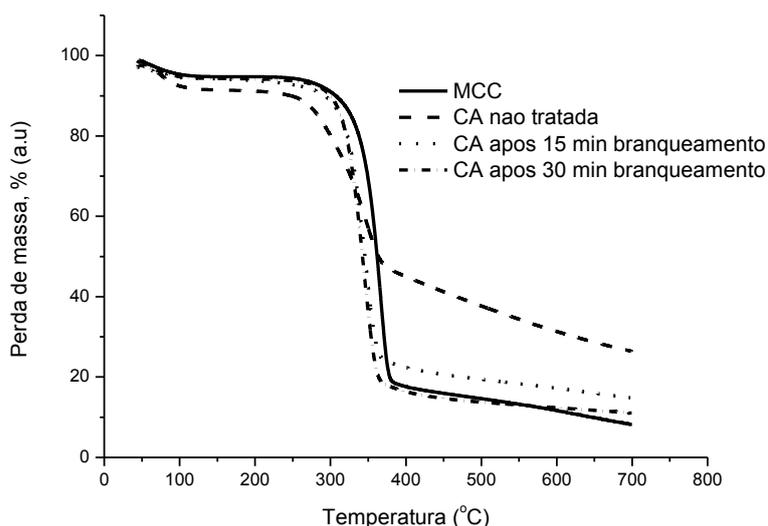


Figura 31. Curvas TG: Celulose da CA após 30min de branqueamento, Celulose da CA após 15min de branqueamento, CA não tratada e MCC.

A análise da curva de decomposição da celulose obtida da CA (Figura 30) apresenta um evento térmico abaixo de 100 °C, atribuído à evaporação de água. Percebe-se que a celulose da CA (tanto após 15 min como após 30min de branqueamento) apresenta maior estabilidade térmica do que a CA não tratada. Isso se deve ao fato de que o componente que degrada em menor temperatura já havia sido removido. O pico de decomposição da CA não tratada é consideravelmente mais amplo do que o das outras amostras devido à decomposição da hemicelulose e lignina. Nota-se que a MCC e as celuloses da CA (tanto após 15 min como após 30min de branqueamento II) decompõem-se em um único pico. As temperaturas dos máximos nas curvas TGA da MCC, da CA não tratada e da CA após 15 e 30 min de branqueamento são mostradas na Tabela III.

Tabela III. Temperatura de máxima velocidade de decomposição para a série de amostras da casca de arroz.

AMOSTRA	Temperatura de máxima velocidade de decomposição (°C)
MCC	370
CA não tratada	293
Celulose de CA após 15 min de branqueamento II II	345
Celulose de CA após 30min de branqueamento II	345

Observa-se que a temperatura de decomposição das amostras aumenta com o tratamento sofrido pela fibra, evidenciando a eliminação dos componentes menos estáveis, hemicelulose e lignina. A taxa máxima de decomposição da celulose de CA, após 15 e 30 min de branqueamento ocorre em 345 °C, o que é muito próximo ao valor de 348 °C encontrado por Morán e colaboradores [116] e 355°C encontrado para Yang e colaboradores [118] para celulose comercial, valores determinados na mesma taxa de aquecimento. Este comportamento confirma a ausência dos componentes hemicelulose e lignina nas celulosas de CA (tanto após 15 min como após 30 min de branqueamento). De acordo com Uesu e colaboradores [119] quanto maior a cristalinidade da celulose, tanto mais alta é a temperatura de decomposição térmica, devido ao menor teor de componente amorfo. No entanto, outros fatores também podem exercer influência sobre o valor da cristalinidade. Na Figura 31, pode-se observar que a CA não tratada apresenta um alto percentual de resíduo, cerca de 26% ao final da análise (700°C), isto pode ser explicado pela presença de sílica residual enquanto que 8% de resíduos são encontrados para MCC, 15% para celulose de CA após 15min de branqueamento e 11 % de resíduos para celulose de CA após 30min de branqueamento.

As Figuras 32 e 33 mostram as curvas DTG e TG da MCC, da testa de soja e dos produtos obtidos após as etapas de tratamento da testa de soja. Verifica-se que os picos de decomposição da TS não tratada e TS livre de extrativos são consideravelmente mais amplos do que os da TS após a polpação e branqueamento (Figura 32), devido à presença da hemicelulose e lignina (similar ao ocorrido com a CA). A taxa máxima de decomposição da celulose da TS ocorre em 350 °C, que está muito próxima à temperatura encontrada para a celulose de casca de arroz.

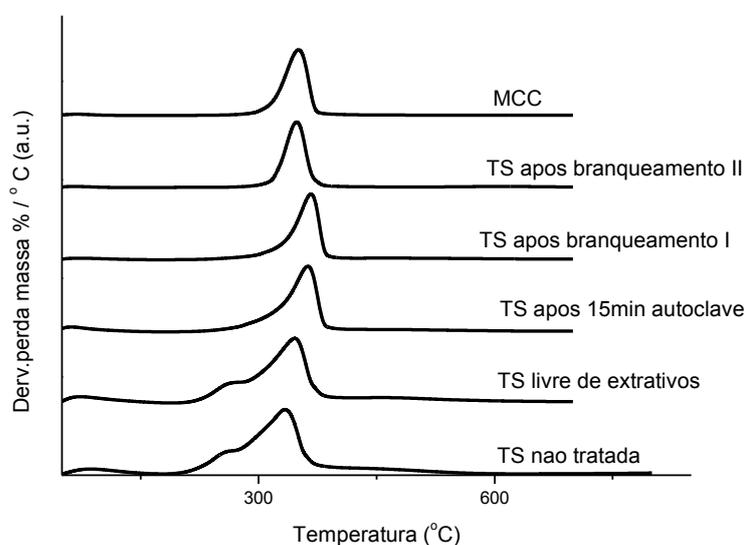


Figura 32. Curvas DTG: TS não tratada, TS livre de extrativos, TS após 15min autoclave, celulose da TS após branqueamentos I e II e MCC.

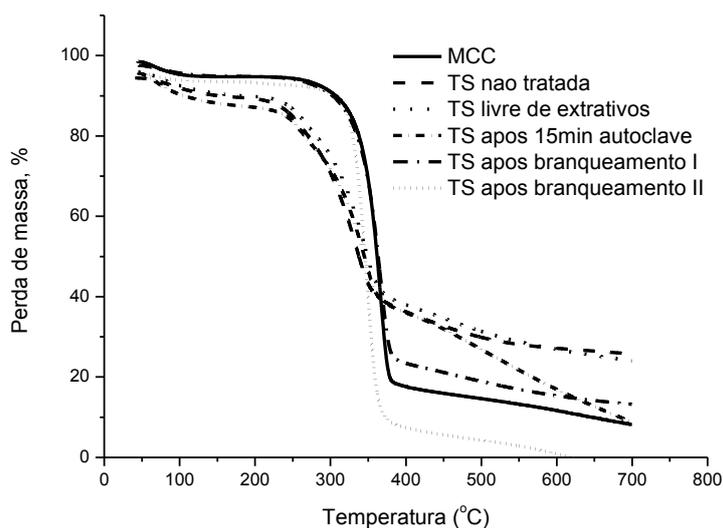


Figura 33. Curvas TG: MCC, TS não tratada, TS livre de extrativos, TS após 15min autoclave e celulose da TS após branqueamentos I e II.

As temperaturas dos picos máximos das curvas DTG da MCC, da TS não tratada, TS livre de extrativos, TS após 15min de autoclave e TS após as etapas de branqueamento I e II são mostradas na Tabela IV. Observa-se que a temperatura de decomposição das amostras aumenta com o tratamento sofrido pela fibra, evidenciando a eliminação dos componentes menos estáveis, semelhante comportamento encontrado para CA, anteriormente descrito.

Tabela IV. Temperatura de máxima velocidade de decomposição para a série de amostras da testa de soja

AMOSTRA	Temperatura de máxima velocidade de decomposição (°C)
MCC	370
TS não tratada	334
TS livre de extrativos	344
TS após 15min de autoclave	362
Celulose de TS após branqueamento I	367
Celulose de TS após branqueamento II	350

5.1.5. Análise por difração de raios-X das celuloses de casca de arroz e testa de soja

A análise por difração de raios X de alto ângulo permite a caracterização da microestrutura dos materiais cristalinos. Na Figura 34 estão representados os difratogramas da celulose obtida da casca de arroz, celulose obtida da testa de soja e da celulose microcristalina comercial. Pode-se observar que o maior pico cristalino de todas as amostras aparece em torno de $2\theta = 22^\circ$ o que representa o plano cristalográfico (200). De acordo com a literatura [116], a ausência de um dublete nesse pico indica que a celulose extraída da casca de arroz como da testa de soja podem ser consideradas como tendo estrutura cristalina do tipo celulose I.

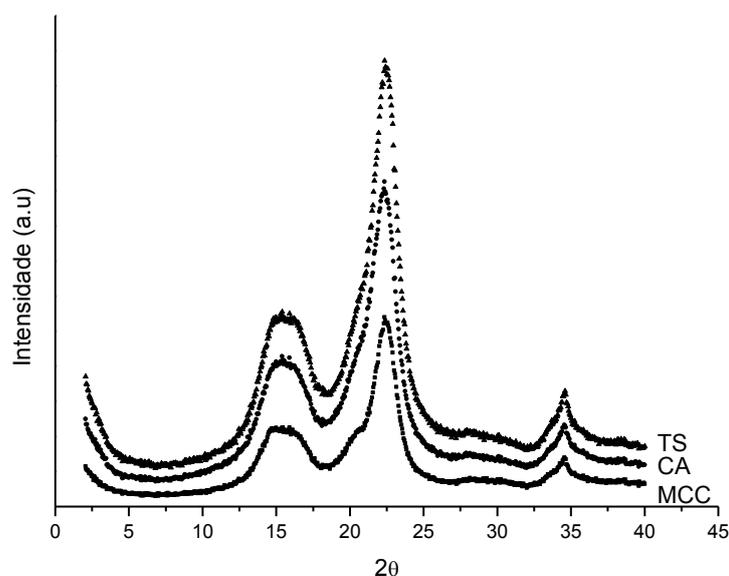


Figura 34. Difratogramas de raios X da celulose de testa de soja, celulose da casca de arroz e da celulose microcristalina.

Aplicando-se o método de Segal descrito anteriormente, o índice de a cristalinidade encontrado para a celulose da casca de arroz foi de ~ 67% e para a celulose da testa de soja foi de ~71%. Valores similares têm sido encontrados para celuloses obtidas de outras fontes: 66% para celulose proveniente do tubérculo de batata, 68% para palha de arroz e 71% para celulose da madeira [120]. Nas mesmas condições de análise, a cristalinidade da celulose microcristalina comercial foi estimada em 79%. O valor relativamente alto obtido para o índice de cristalinidade da celulose isolada permite-nos concluir que o processo empregado de extração da celulose foi eficiente.

5.1.6 *Análises por calorimetria exploratória diferencial modulada (MDSC) das celuloses da casca de arroz e testa de soja*

A técnica de calorimetria exploratória diferencial modulada (MDSC) permite-nos separar os eventos térmicos reversíveis dos irreversíveis, baseada na utilização de gradientes de aquecimento senoidais. Assim, a técnica permite um melhor entendimento a respeito dos efeitos da temperatura sobre as regiões amorfas e cristalinas dos materiais. Pela Figura 35a dois eventos principais foram encontrados na celulose da CA. O primeiro pico endotérmico, abaixo de 150 °C, é correspondente à perda de água da amostra durante a análise. A segunda transição endotérmica inicia-se a 270 °C com um pico máximo em 321°C e tem sido atribuída à fusão da fração cristalina da celulose. Essa transição pode se deslocar para temperaturas mais baixas dependendo da massa molar, conteúdo amorfo, tamanho dos cristalitos, etc. De acordo com Mamleev e colaboradores [31], pode ocorrer a despolimerização da celulose e volatilização dos produtos nessa mesma faixa de temperatura. A análise de TGA mostrou um máximo de perda de massa da celulose de casca de arroz nessa região confirmando a degradação. Por outro lado, uma importante mudança na capacidade calorífica do meio pode ser verificada entre 300 e 330 °C na curva de aquecimento reversível. Isso indica uma mudança na composição química, como resultado da depolimerização. A ausência de um pico endotérmico no sinal reversível indica que esse evento corresponde a uma transformação cinética [121].

A Figura 35b refere-se ao segundo procedimento descrito, no qual a amostra foi submetida a uma etapa isotérmica para a eliminação de água. Embora seja difícil secar completamente a celulose (vide discussão Infravermelho), o termograma da celulose não mostra a presença de água. Nota-se também um pico endotérmico próximo a 300 °C, o que concorda com a Figura 35a, sendo relacionado à fusão e volatilização. Entretanto, o pequeno pico exotérmico logo após essa transição não foi claramente visualizado nas curvas total e não reversível [121].

Os perfis dos termogramas da celulose de casca de arroz e da celulose microcristalina comercial são muito semelhantes, como demonstrado nas Figuras 35c e 35d. Comparando-se os máximos das transições endotérmicas verifica-se que o pico para a celulose de CA ocorre em uma temperatura mais baixa (321 °C) do que o pico da MCC (344 °C). Isto pode ser explicado pela diferença de cristalinidade existente entre as duas amostras, conforme determinado por difração de raios X.

Concluindo, foi verificado que todas as amostras mostraram picos bem definidos relacionados com a fusão da parte cristalina da celulose. Entretanto, as amostras de celulose com água adsorvida (Figuras 35a e 35c) mostraram mais claramente os picos exotérmicos. Esses

resultados sugerem que o mecanismo de degradação responsável pelo pico exotérmico é afetado pela presença de água.

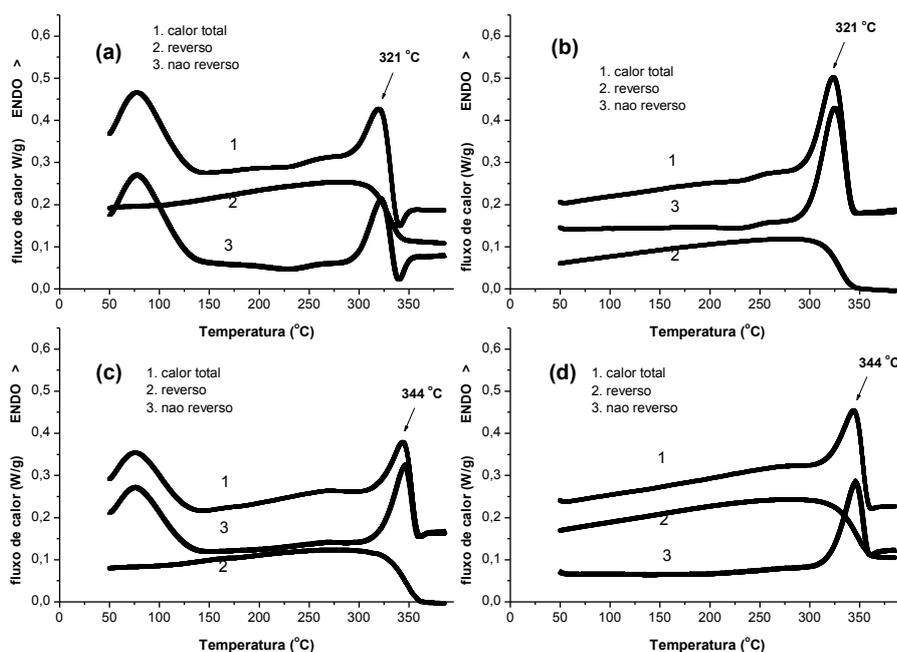


Figura 35. Termogramas de aquecimento: (a) e (b) da celulose de CA; (c) e (d) MCC

Para a celulose de TS, o primeiro pico endotérmico, abaixo de 100 °C, é correspondente à perda de água da amostra durante a análise como está demonstrado na Figura 36. A segunda transição endotérmica inicia-se a 270°C com um pico máximo em 317°C e tem sido atribuída à fusão da fração cristalina da celulose (comportamento similar encontrado para a celulose de CA).

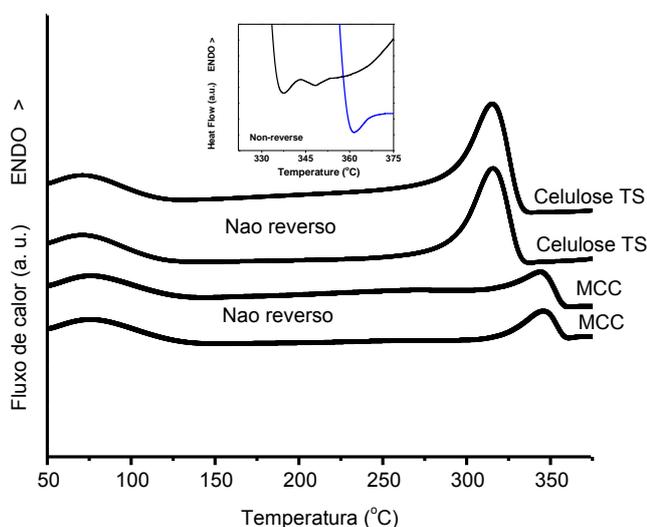


Figura 36. Termogramas de aquecimento da MCC e da celulose de TS.

Considerando os resultados obtidos, as condições definidas para o isolamento das celulosas que serão utilizadas para a obtenção dos *whiskers* foram as seguintes:

- Celulose de casca de arroz:
 - 6h de remoção dos extrativos utilizando-se os solventes: hexano, etanol e água;
 - 30min de autoclave utilizando-se 5% NaOH, 121°C, 2atm;
 - 12h de branqueamento I (H₂O₂, 2% e TAED, 0,2%), 48 °C, pH 11;
 - 30min de branqueamento II (80% ác. acético e 70% ác. nítrico);

- Celulose de testa de soja:
 - 6h de remoção dos extrativos utilizando-se os solventes: hexano, etanol e água;
 - 15 min de autoclave utilizando-se 5% NaOH, 121°C, 2atm;
 - 12h de branqueamento I (H₂O₂, 2% e TAED, 0,2%), 48 °C, pH 11;
 - 30min de branqueamento II (80% ác. Acético e 70% ác. nítrico);

5.2 Obtenção e caracterização dos *whiskers* de celulose de casca de arroz e testa de soja

As celulosas purificadas, isoladas da casca de arroz e testa de soja, foram submetidas à hidrólise ácida, conforme descrito na Seção Experimental, visando à quebra das ligações intermoleculares e isolamento dos *whiskers* (nanocristais) de celulose. Foram testados os seguintes tempos de hidrólise ácida: 15, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 min.

Os *whiskers* de celulose foram analisados através de espalhamento de luz, microscopia eletrônica de transmissão, microscopia de força atômica, microscopia de luz polarizada e análise termogravimétrica.

5.2.1 Espalhamento de luz

Neste trabalho o espalhamento de luz foi usado para confirmar a presença dos *whiskers*. Na Tabela V são mostradas as razões de despolarização determinadas para os *whiskers* isolados com diferentes tempos de hidrólise ácida para casca de arroz. Esperava-se que com o aumento do tempo de hidrólise ácida, ocorresse aumento da razão de despolarização, já que mais *whiskers*

estariam sendo isolados. No entanto, ρ_V não se mostrou sensível ao aumento do tempo de hidrólise, tendo se mantido constante.

Tabela V. Razão de despolarização (ρ_V) para as suspensões aquosas de *whiskers* de celulose de casca de arroz (CA) de acordo com o tempo de hidrólise

Tempo de hidrólise (min)	Razão de despolarização (ρ_V)
15	0,018± 0,005
30	0,021± 0,005
60	0,018 ± 0,002
90	0,024 ± 0,009
120	0,018 ± 0,002
150	0,03 ± 0,02
180	0,021 ± 0,004

O valor médio da razão de despolarização foi de $0,021 \pm 0,003$. Esse valor está de acordo com o valor encontrado na literatura para *whiskers* de celulose de algodão ($\rho_V = 0,021$) [66]. Através da técnica de espalhamento de luz, foi verificado ainda que a amostra de 150 minutos de hidrólise apresentou maiores valores de intensidade de luz espalhada despolarizada (I_{VH}) quando comparada com os outros tempos de hidrólise testados para WHCA (*whiskers* de CA). Através de DLS foi constatado que a amostra de 150 minutos de hidrólise formou função de correlação despolarizada, indicando alta razão de aspecto dos *whiskers* obtidos da CA.

Para WHTS (*whiskers* de celulose de testa de soja) a razão de despolarização média encontrada (Tabela VI) foi de $0,018 \pm 0,002$, concordando também com a literatura citada anteriormente [107, 109, 110].

Tabela VI. Razão de despolarização (ρ_V) para as suspensões aquosas de *whiskers* de celulose de testa de soja (TS) de acordo com o tempo de hidrólise

Tempo de hidrólise (min)	Razão de despolarização (ρ_V)
15	0,020 ± 0,005
30	0,016 ± 0,003
60	0,02 ± 0,01
90	0,018 ± 0,002
120	0,018 ± 0,003
150	0,016 ± 0,001
180	0,018 ± 0,002

A Figura 37 mostra uma função de correlação de intensidade despolarizada de *whiskers* de celulose de TS preparados com 90 minutos de hidrólise para ângulo 45° confirmando a obtenção dos mesmos. Na Figura 37 pode-se notar que a função de correlação apresentada não é uma exponencial simples, indicando que além dos *whiskers* isolados pode haver também uma fração de *whiskers* agregados.

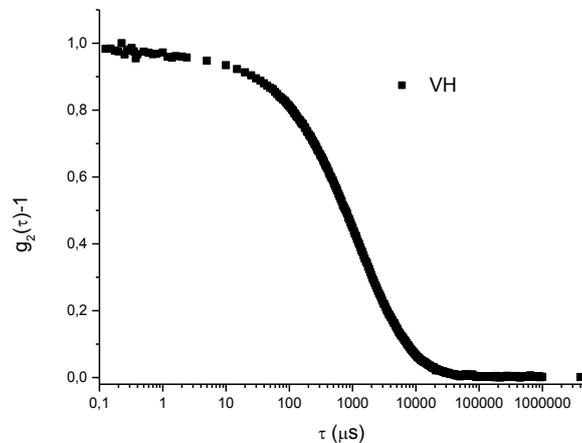


Figura 37. Função de correlação de intensidade para *whiskers* de celulose de TS preparados com 90 minutos de hidrólise (ângulo 45° , concentração da amostra $1,5 \text{ gL}^{-1}$ em suspensão aquosa).

As Figuras 38 e 39 têm o objetivo de verificar as distribuições dos tempos de relaxação dos *whiskers* de celulose de casca de arroz em suspensão aquosa em diferentes tempos de hidrólise ácida. A distribuição de tempos de relaxação pode consistir de um único pico ou de vários picos, correspondendo à presença de uma única população de partículas ou de diferentes populações de partículas em uma mesma amostra. Para uma distribuição bimodal, o pico situado a tempos menores corresponde ao modo rápido na função de correlação e o pico a tempos maiores, ao modo lento. O modo rápido é devido à população de partículas de menor tamanho, o modo lento, à população de maior tamanho.

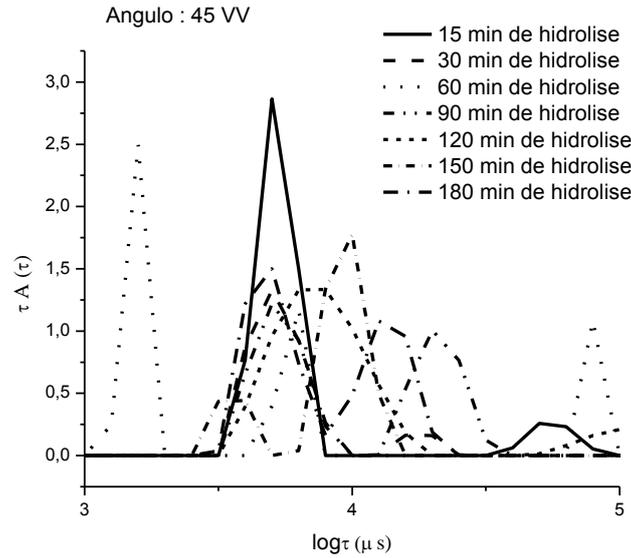


Figura 38. Distribuição dos tempos de relaxação para os WHCA em suspensão aquosa (ângulo de 45°).

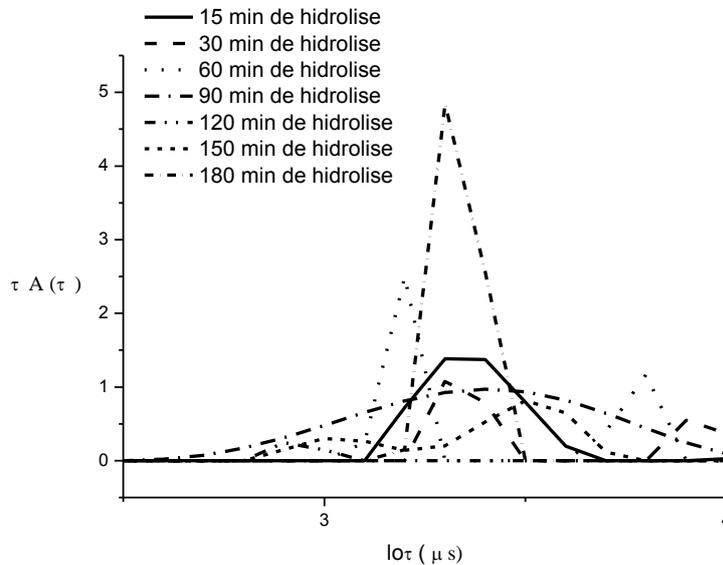


Figura 39. Distribuição dos tempos de relaxação para os WHCA em suspensão aquosa na região entre 1000 μ s e 10000 μ s (ângulo de 90°).

Observa-se no tempo de hidrólise de 60 minutos o aparecimento de mais de dois picos máximos de tempos de relaxação, chamado de distribuição trimodal enquanto que para os demais tempos é bimodal. O pico de 120 minutos de hidrólise ficou mais alargado entre os intervalos de $10^{3,5}$ e $10^{4,25}$. Comparando com as distribuições dos tempos 15, 30 e 60 minutos de hidrólise observa-se o desdobramento da distribuição de tempos de relaxação em duas populações distintas. A Tabela VII apresenta os valores referentes aos picos máximos referentes aos tempos de relaxação médios dos diferentes tempos de hidrólise.

Tabela VII. Valores dos picos máximos dos tempos de relaxação

Tempo de hidrólise (min)	Pico máximo (μs)		
15	$10^{3,7}$	$10^{4,7}$	
30	$10^{3,7}$	$10^{4,3}$	
60	$10^{3,2}$	$10^{3,8}$	$10^{4,9}$
90	$10^{3,7}$	$10^{4,3}$	
120	$10^{3,8}$	10^5	
150	$10^{3,6}$	10^4	
180	$10^{3,7}$	10^4	

Em todos os tempos de hidrólise analisados houve um pico de aproximadamente $10^{3,7}\mu\text{s}$ o que permite afirmar que o tempo de relaxação médio seria de aproximadamente 5000s, indicando que existe uma população com ordem de tamanhos semelhantes, independentemente do tempo de hidrólise.

5.2.2. *Microscopia eletrônica de transmissão (MET)*

5.2.2.1 *Microscopia eletrônica de transmissão dos whiskers de casca de arroz*

A análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos WHCA permitiu a avaliação das dimensões das nanopartículas obtidas. A Figura 40 apresenta as micrografias de transmissão dos *whiskers* preparados com 150 minutos de hidrólise da celulose da CA. É possível observar que a maior parte das estruturas obtidas mostra-se relativamente isolada, com contornos definidos, na forma de feixes alongados, devido ao rompimento das ligações de hidrogênio durante o ataque ácido. Foram determinados os comprimentos e diâmetros de cerca de 255 partículas. As dimensões médias dos *whiskers* são de aproximadamente $195 \pm 52\text{nm}$ de comprimento por $10,7 \pm 0,9\text{ nm}$ de diâmetro e razão de aspecto igual a 18 ($L/d = 18$).

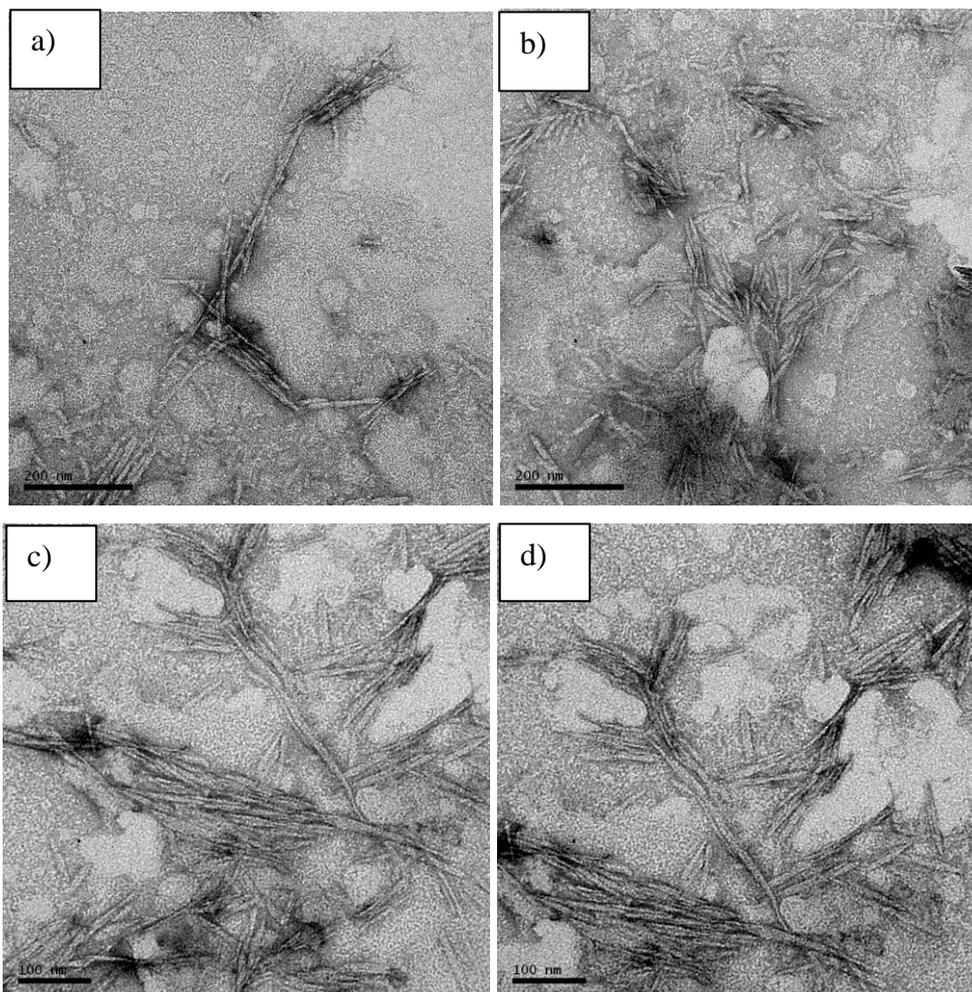


Figura 40. Microscopia eletrônica de transmissão dos *whiskers* de CA isolados com 150 minutos de hidrólise ácida.
Dimensão das barras de comprimento: (a) e (b) 200nm; (c) e (d) 100nm

Na Figura 41 estão mostradas imagens MET da amostra de 60 minutos [121]: as dimensões médias dos *whiskers* são de aproximadamente 143 ± 64 nm de comprimento, $7,9 \pm 2,2$ nm de diâmetro e razão de aspecto ($L/D= 18$), o que vem a concordar com as análises de espalhamento de luz encontradas discutidas anteriormente, no sentido de que há uma sobreposição parcial das distribuições de tempos de relaxação de ambas as amostras.

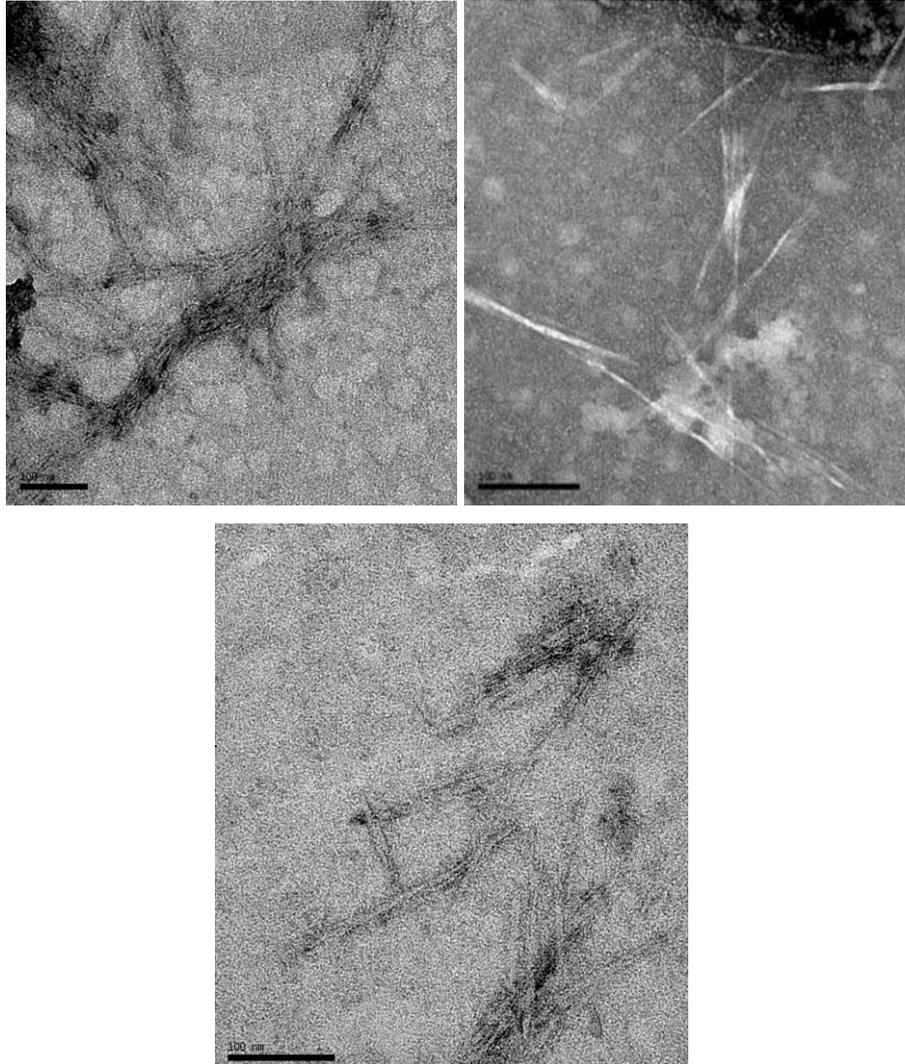


Figura 41. Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de WHCA preparados com 60 minutos de hidrólise ácida (dimensão das barras de comprimento: 100nm)

5.2.2.2. Microscopia eletrônica de transmissão dos whiskers de testa de soja

A Figura 42 apresenta as micrografias de transmissão dos *whiskers* de celulose de TS (WHTS) preparados com 90 minutos de hidrólise. É possível observar que a presença de estruturas alongadas, em forma de bastões. Comparando com as imagens das Figuras 41 e 42 para WHCA, pode-se notar que os *whiskers* de celulose de testa de soja são menos espessos do que os de casca de arroz. Na Figura 42 os *whiskers* de soja apresentam-se relativamente agregados, dificultando a determinação exata do comprimento.

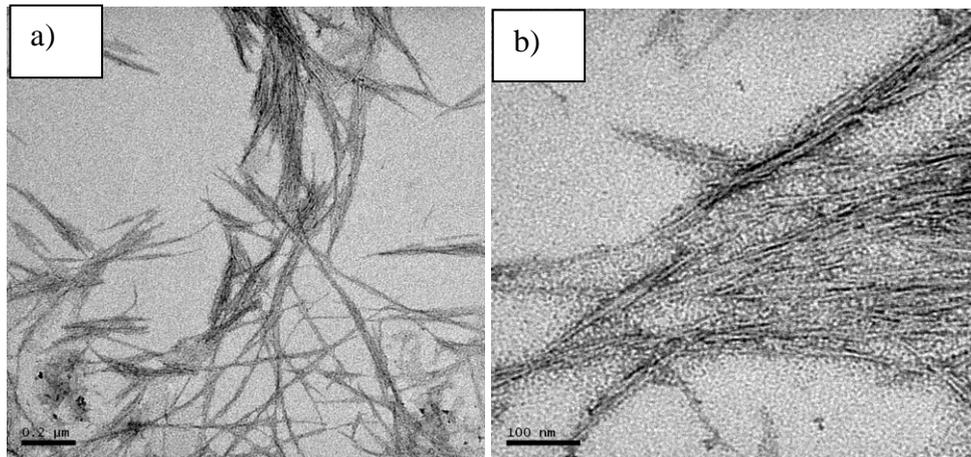


Figura 42. Microscopia eletrônica de transmissão dos WHTS isolados com 90 minutos de hidrólise ácida. Dimensão das barras de comprimento: a) 0,2 μm; b) 100nm.

5.2.3. Microscopia óptica de luz polarizada dos WHCA

Através de microscopia óptica de luz polarizada foram obtidas as imagens mostradas na Figura 43 que evidenciam a anisotropia das suspensões aquosas de *whiskers* da celulose da casca de arroz.

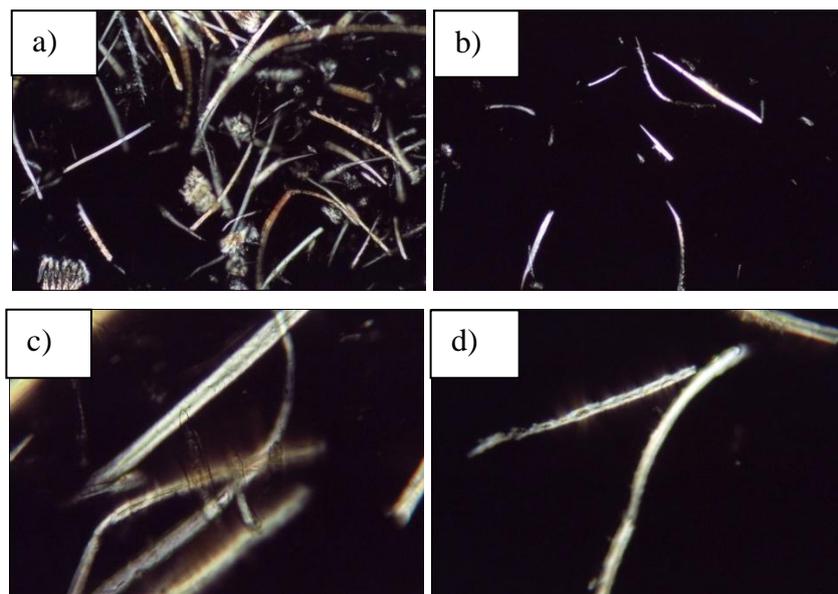


Figura 43. Imagens de microscopia óptica dos WHCA: a) 60min de hidrólise, ampliação 10x; b) 150min de hidrólise, ampliação 10x; c) 60min de hidrólise, ampliação 40x e d) 150min de hidrólise, ampliação 40x.

5.2.4. Microscopia de força atômica dos whiskers da celulose da casca de arroz

A amostra dos *whiskers* de CA obtidos com 60 minutos de hidrólise foi analisada por microscopia de força atômica e sua imagem está representada na Figura 44 [121]. Podem ser

visualizadas estruturas alongadas, com a presença de muitos agregados, semelhante aos resultados encontrados por microscopia óptica de luz polarizada.

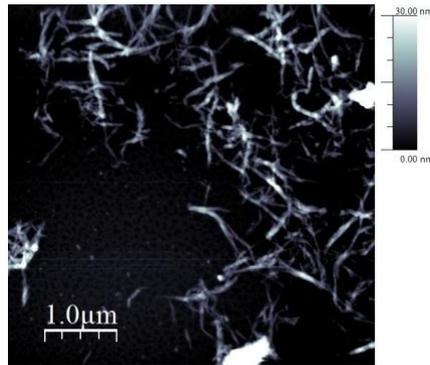


Figura 44. Imagem de microscopia de força atômica dos *whiskers* obtidos com 60 minutos de hidrólise da celulose obtida da CA.

5.2.5. Análise térmica (TGA) da celulose e dos *whiskers* de casca de arroz e testa de soja

A análise de TGA mostrada na Figura 45 para a casca de arroz não tratada, celulose da casca de arroz e *whiskers* de casca de arroz fornece informações sobre a estabilidade térmica e composição das mesmas. Observa-se através das curvas TG (Figura 45) que todas as amostras apresentam uma perda inicial (1% a 3% de massa) em torno de 50 °C a qual é devida a evaporação de água. Para a casca de arroz não tratada a segunda etapa inicia com a degradação do componente hemicelulose (200-290° C), evidenciada pelo pico em 290°C para a casca não tratada, seguida pela decomposição da celulose (240-350°C) e por fim a lignina (280-500°C) tos

Moran e colaboradores [116], relataram que em atmosfera inerte a hemicelulose e a lignina são os primeiros compostos a se degradarem. A lignina começa a degradar por volta dos 200°C, estendendo a perda de massa até a temperatura de 700°C, enquanto que a hemicelulose apresenta um pico de decomposição em 296°C. A celulose apresenta um pico agudo com taxa máxima de decomposição em 348 °C.

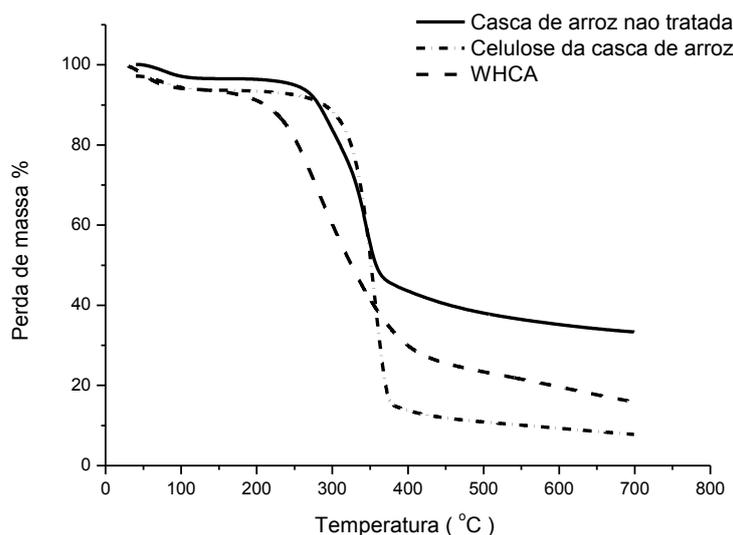


Figura 45. Curvas de TG para as amostras da casca de arroz não tratada, da celulose da casca de arroz e do WHCA.

Teodoro e colaboradores [122] estudaram os *whiskers* de sisal e relataram que na segunda etapa, a substituição dos grupos hidroxila por grupos sulfatos ácidos na etapa de hidrólise diminui a energia de ativação para a degradação da celulose, tornando a amostra menos resistente à pirólise, ocorrendo reações de desidratação, liberando água e catalisando a decomposição da celulose. Regiões mais sulfatadas da celulose degradam-se em temperaturas menores enquanto que as menos acessíveis à incorporação do ácido tendem a ser mais estáveis termicamente. No terceiro evento, ocorrem as quebras de ligação das moléculas de celulose mais internas, isto é, que não fizeram contato com o ácido sulfúrico.

Pela curva de DTG dos *whiskers* de casca de arroz (Figura 46), observa-se na amostra a presença nítida de um pico definido na região de 210 °C a 310 °C. Esta duplicidade de picos pode estar relacionada às diferenças na efetividade de sulfonação da celulose, como relatado anteriormente. Ao final do processo (~700°C) ocorre o processo de carbonização das fibras.

A casca de arroz não tratada, apresenta um resíduo de 26%, devido à presença de sílica, como já foi explicado anteriormente. A celulose da casca de arroz, apresenta 10% de resíduo e os *whiskers* apresentaram uma quantidade maior de resíduo ao final do processo, cerca de 16% , o que vem a concordar com o que foi encontrado por Yang e colaboradores [118] para celulose microcristalina.

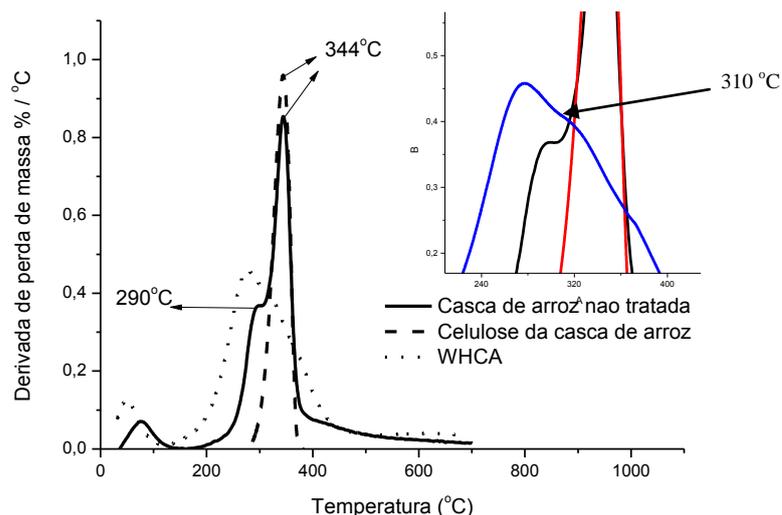


Figura 46. Curvas DTG para as amostras da casca de arroz não tratada, celulose da casca de arroz e do WHCA.

Comportamento semelhante é verificado para os *whiskers* de testa de soja (Figura 47). Observa-se pelas curvas DTG um pico nítido na região de 210 °C, referente às diferenças na efetividade de sulfonação da celulose, segundo relato de Yang e colaboradores [99].

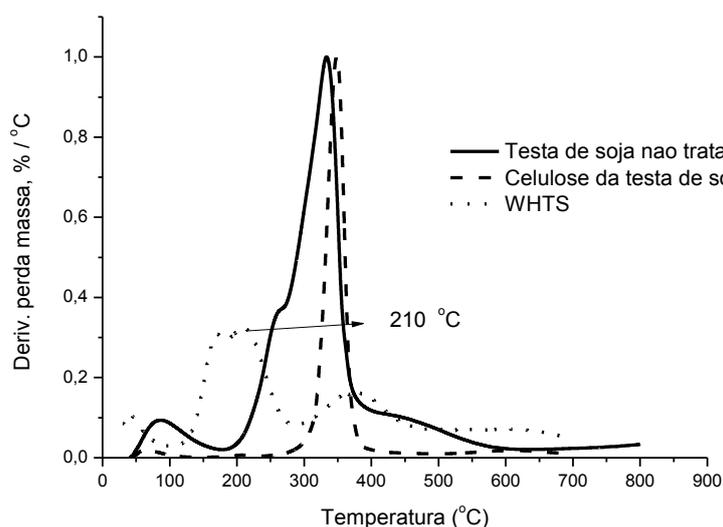


Figura 47. Curvas DTG para as amostras da testa de soja não tratada, celulose da testa de soja e do WHTS.

A fim de comparar o comportamento térmico dos WHCA em relação aos WHTS graficaram-se as curvas TG dos dois materiais (Figura 48). Observa-se que o pico de degradação dos *whiskers* de testa de soja (~136 °C) encontra-se em temperatura inferior à encontrada para os *whiskers* de casca de arroz (~184°C). Os WHTS apresentaram também, uma quantidade de resíduos (23%) superiores aquela encontrada para os WHCA ao final do processo (16%).

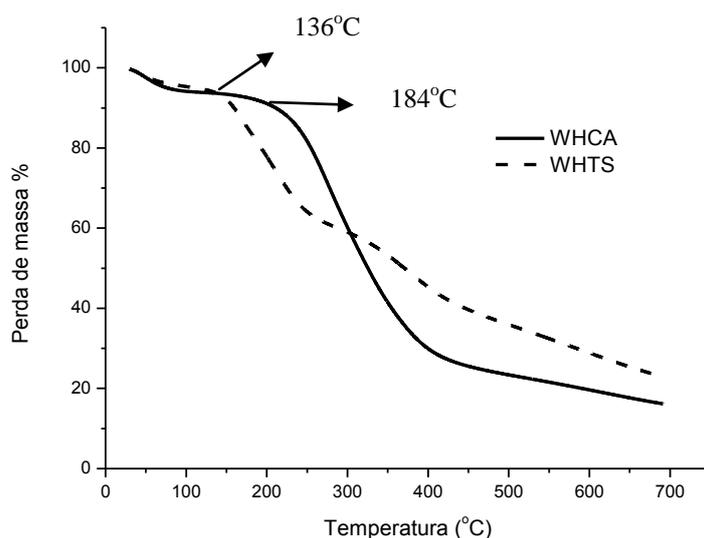


Figura 48. Curvas TG para os WHTS e WHC

A partir dos resultados obtidos foram definidas as seguintes condições para obtenção dos *whiskers* de celulose: a) *Whiskers* de casca de arroz: 150 min hidrólise ácida (H_2SO_4 , 64%), em temperatura ambiente; b) *Whiskers* de testa de soja: 90 min hidrólise ácida (H_2SO_4 , 64%), à 45°C.

5.3 Preparação e caracterização de nanocompósitos de polipropileno com *whiskers* de casca de arroz

No presente trabalho, foram testadas diferentes metodologias para a preparação dos nanocompósitos por *solvent casting*. O objetivo principal dessas variações foi evitar a reaglomeração dos *whiskers* de celulose, considerando que os mesmos apresentam a tendência de restabelecer as ligações de hidrogênio intermoleculares, típicas das cadeias de celulose. Impedindo essa reaglomeração espera-se favorecer a boa dispersão dos *whiskers* na matriz polimérica, levando a melhoria das propriedades mecânicas. Basicamente foram utilizadas duas rotas principais na preparação das suspensões de *whiskers* em xileno, antes de sua combinação com as soluções de PP, conforme descrito na parte experimental: a *liofilização*, que consiste na sublimação da água, diminuindo a mobilidade das cadeias de celulose, e o processo de *troca de solventes*, com redução gradual da polaridade do solvente, passando de água para xileno, sem secagem do material durante essas etapas. Também, com a finalidade de evitar a reaglomeração dos *whiskers*, foram utilizados diferentes agentes interfaciais que pudessem interagir com os grupos hidroxila polares da celulose e com as cadeias apolares do PP, aumentando a adesão entre

as fases. Para isso foram utilizados dois surfactantes (Tween 80 e CTAB), um PP modificado com anidrido maleico (PP-AM) e um organossilano (VTES). Outros procedimentos que foram utilizados para auxiliar na dispersão dos *whiskers* foram a homogeneização por ultrassom e o uso de um agitador de alta velocidade, o Ultra-Turrax. As suspensões obtidas foram depositadas em placas de Petri, o solvente removido, e o produto posteriormente prensado para a obtenção de filmes transparentes.

Segundo Tajvidi [123], as mudanças ocorridas nas propriedades dos materiais em relação a diferentes temperaturas e/ou frequências de oscilação, foram monitoradas por análises termodinâmico-mecânicas, caracterizando a resposta mecânica do material. Este tipo de análise é muito importante para materiais poliméricos termoplásticos, que devido a sua natureza viscoelástica, exibem um comportamento durante a deformação e fluxo que devem ser considerados ao se avaliar suas possibilidades de aplicação. Foi, também, avaliada a estabilidade térmica dos nanocompósitos através de experimentos de termogravimetria e as propriedades térmicas, por calorimetria exploratória diferencial. A morfologia de sistemas selecionados foi analisada utilizando microscopia eletrônica de transmissão e microscopia de força atômica, visando relacionar as propriedades gerais dos materiais com a dispersão dos *whiskers* obtida.

5.3.1 Propriedades dinâmico-mecânicas

5.3.1.1 Nanocompósitos preparados com *whiskers* submetidos à troca de solventes

Inicialmente foram preparados nanocompósitos contendo 1 e 5 % de *whiskers*, os quais foram submetidos à troca de solventes, tratados ou não com silano, conforme descrito na parte experimental. As composições dos sistemas estão mostradas na Tabela VIII.

Tabela VIII. Nanocompósitos de PP contendo WH preparados com troca de solventes

Amostra	WH não silanizados	WH silanizados
	%	%
1	0	0
2	1	0
3	5	0
4	0	1
5	0	5

Verificou-se que o uso do tratamento superficial dos *whiskers* com vinilsilano não alterou as características visuais dos filmes obtidos. Não foram obtidos filmes transparentes, sugerindo a presença de estruturas aglomeradas, que poderiam levar à diminuição das propriedades mecânicas [124].

O comportamento do fator de perda mecânica ($\tan \delta$) em função da temperatura dos nanocompósitos e do PP puro submetido aos mesmos tratamentos (dissolução, evaporação do solvente e prensagem) está representado na Figura 49. A análise das curvas de $\tan \delta$ abaixo da região da transição vítrea mostra que a adição da nanocarga aumentou o fator de perda mecânica. Porém, a silanização da nanocarga diminuiu essa propriedade. Uma explicação possível para esse resultado poderia ser a reação entre os grupos silano durante os processos de troca de solventes, com formação de siloxanos [125] que levaria à aglomeração das nanocargas, dificultando sua dispersão adequada na matriz.

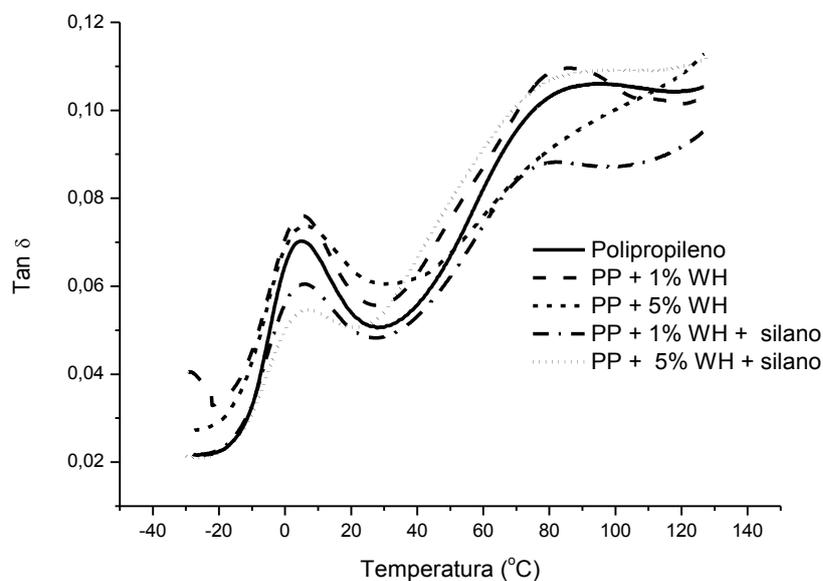


Figura 49. $\tan \delta$ do PP e dos nanocompósitos contendo *whiskers* submetidos à troca de solventes.

Foi observada uma variação na temperatura de transição vítrea, que passou de 4,8 °C no caso do PP para 6,0 °C nos nanocompósitos contendo 5% de *whiskers* não silanizados. Essa variação, embora pequena, sugere que as cargas possam estar restringindo a mobilidade das cadeias do polímero. Acima da região de transição vítrea foram verificadas mudanças significativas de comportamento nos nanocompósitos. Na temperatura de utilização dos materiais, em torno de 25 °C, os nanocompósitos com *whiskers* não silanizados apresentaram os maiores valores de $\tan \delta$, indicando maior habilidade desses materiais como dissipadores

de energia. A composição com o maior teor de *whiskers* não silanizados apresentou o maior valor de $\tan \delta$ nessa região de temperatura. Observa-se que, na região entre a T_g e a T_m do polímero (T_m : ~ 165 °C), ocorre uma outra relaxação, que é atribuída a frações amorfas muito associadas às regiões cristalinas e que, por isso, apresentam menor mobilidade [126]. Essas frações amorfas podem corresponder a defeitos nos cristalitos ou a estruturas próximas à interface fibra/matriz. Nos nanocompósitos contendo 5% de *whiskers*, essa transição não é observada, levando a crer que a presença desse conteúdo amorfo é menor, o que justifica as melhores propriedades desse material.

A Figura 50 mostra o comportamento do módulo de armazenamento (E'), em função da temperatura, desses nanocompósitos e do PP puro. O módulo de armazenamento está relacionado com o comportamento elástico dos materiais. Pode-se verificar uma diminuição no valor do módulo de armazenamento com o aquecimento, devido ao aumento na mobilidade das cadeias poliméricas. Acima da temperatura de transição vítrea do PP o decréscimo na propriedade se acentua, devido ao aumento significativo de mobilidade dos segmentos de cadeias que constituem a fase amorfa do PP, o que caracteriza a T_g .

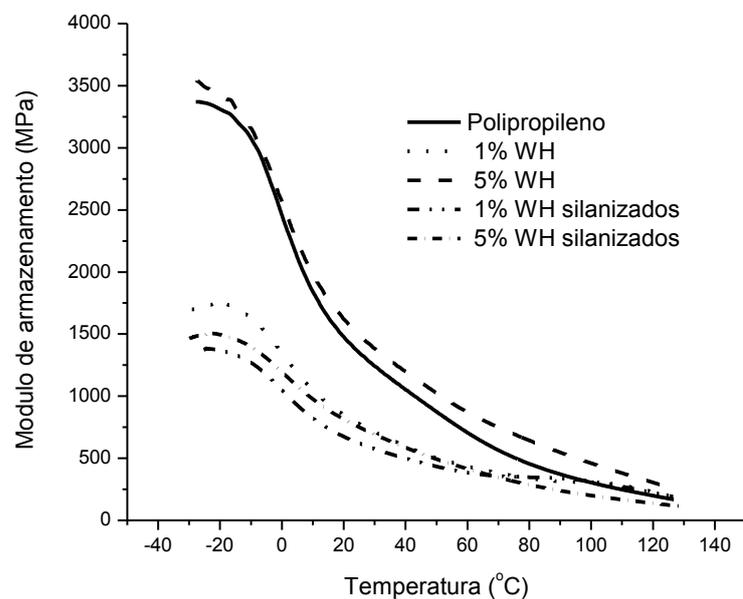


Figura 50. Módulo de armazenamento do PP e dos nanocompósitos contendo *whiskers* submetidos à troca de solventes.

Verificou-se que a incorporação de 5% de *whiskers* de celulose não silanizados produziu um aumento nas propriedades dinâmico-mecânicas do polímero, indicada pelo aumento de E' , em praticamente toda faixa de temperatura analisada. Conforme esperado e relatado por

Joseph e colaboradores [127], esse aumento mostra o aumento na rigidez do material, devido ao efeito reforçante atribuído pela nanocarga. Como as nanofibrilas têm características mais elásticas que a matriz, uma adequada transferência de tensões da matriz para as mesmas resulta em melhores propriedades [128]. Verificou-se que o maior ganho em módulo ocorre a partir da região da transição vítrea do PP. Entretanto, as composições contendo *whiskers* silanizados e 1% de *whiskers* não silanizados produziram perda de módulo com relação ao PP puro. Como comentado anteriormente, o processo de silanização pode ter levado à reagregação dos *whiskers* durante os processos de troca de solventes, com formação de polisiloxanos. Dessa forma, a dispersão dos *whiskers* na matriz foi dificultada, indicando que a silanização seguida de troca de solventes não foi uma metodologia eficiente na preparação dos nanocompósitos. O teor de 1% de *whiskers* não silanizados aparentemente foi insuficiente para o aumento de propriedades. Porém, não está descartada a possibilidade de presença de moléculas de xileno não removidas, que poderiam atuar como plastificantes, diminuindo a resistência mecânica. A Figura 51 mostra o comportamento do módulo de perda (E'') em função da temperatura.

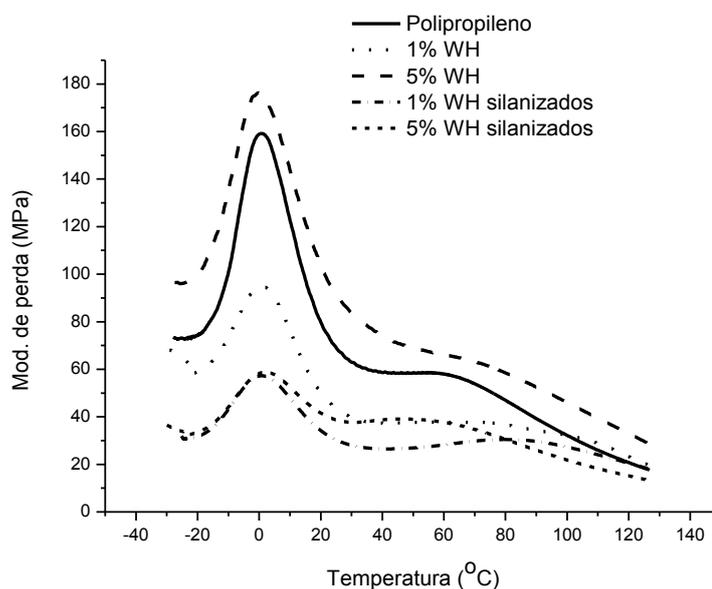


Figura 51. Módulo de perda do PP e dos nanocompósitos contendo *whiskers* submetidos à troca de solventes.

O módulo de perda está relacionado com o comportamento viscoso dos materiais, e se refere à energia que é dissipada pelos mesmos. Verificou-se que a incorporação da nanocarga ao PP aumentou o módulo de perda dos nanocompósitos, unicamente naquele contendo 5% de *whiskers* não silanizados, em todo intervalo de temperatura analisado. No módulo viscoso, quando a energia mecânica aplicada não é armazenada elasticamente, então ela é perdida –

convertida em calor através da fricção molecular (dissipação viscosa). Possivelmente os processos de fricção nanofibra/matriz e nanofibra/nanofibra desempenharam um papel importante sobre essa propriedade Joseph e colaboradores [127]. O mesmo comportamento tem sido também observado por outros pesquisadores [128, 129].

5.3.1.2 Nanocompósitos preparados com whiskers liofilizados e adição de surfactante Tween 80

O processo de liofilização elimina a água presente na suspensão congelada de *whiskers*, dispensando as etapas de troca de solventes e centrifugação, que são mais trabalhosas e podem facilitar a ocorrência de reações indesejadas. Com o solvente congelado, dificulta-se a mobilidade das cadeias de celulose, impedindo seu reagrupamento. Foram liofilizadas suspensões de *whiskers* não tratadas e, também, de *whiskers* silanizados. Na preparação de algumas composições foram utilizados agentes interfaciais, conforme descrito a seguir.

Inicialmente foram preparados filmes contendo *whiskers* silanizados e não silanizados, liofilizados, com adição do surfactante Tween 80. Esse surfactante, também conhecido como Polisorbato 80, é um surfactante não iônico, cuja estrutura está representada na Figura 52. Apresenta uma cadeia hidrocarbônica apolar, com 17 átomos de carbono, capaz de interagir com a matriz de PP, e uma terminação contendo grupos OH, capazes de interagir com a superfície das cadeias de celulose. A massa de surfactante utilizada foi de 4 vezes a massa de *whiskers* na composição, conforme descrito na literatura por Ljungberg e colaboradores [52].

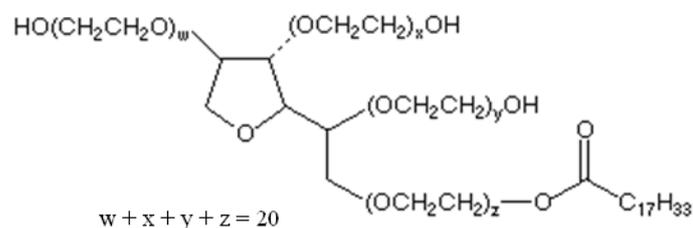


Figura 52. Estrutura do surfactante Tween 80

As composições dos sistemas estão mostradas na Tabela IX.

Tabela IX. Nanocompósitos contendo WH liofilizados + Tween 80

Amostra	WH não silanizados	WH silanizados	Tween 80
	%	%	%
6	0	0	0
7	0	1	0
8	0	3	0
9	0	1	4
10	0	3	12
11	1	0	4
12	3	0	0
13	3	0	12

Os filmes preparados com *whiskers* silanizados, seguidos de liofilização, não apresentaram boas propriedades ópticas e mecânicas, independentemente do uso de surfactante. Os filmes preparados com *whiskers* silanizados e Tween apresentaram-se mais transparentes do que os filmes preparados com a troca de solventes. Alguns aglomerados também estão presentes nos nanocompósitos. Esses resultados indicam que o processo não foi eficiente.

A Figura 53 mostra o comportamento do fator de perda ($\tan \delta$), em função da temperatura, dos nanocompósitos e do PP puro submetido ao mesmo tratamento (dissolução, evaporação do solvente e prensagem, amostra 6). Pode-se verificar que a composição contendo 1% de *whiskers* silanizados apresentou comportamento diferenciado dos demais, como já era esperado, considerando a aparência irregular do filme produzido. Os demais resultados mostram que a temperatura de transição vítrea do PP diminuiu ligeiramente nos filmes produzidos com os *whiskers* de celulose de casca de arroz submetidos ao processo de liofilização, sem agente interfacial e com Tween 80. Conforme descrito na literatura por Heux e colaboradores [91], o alto teor de surfactante necessário para alcançar a compatibilização pode ser responsável pela perda de propriedades, resultando em uma ação plastificante. O valor de $\tan \delta$ do nanocompósito contendo 3% de *whiskers*, sem qualquer tratamento, foi superior aos demais, mostrando que essa composição apresenta a maior capacidade de dissipação de energia.

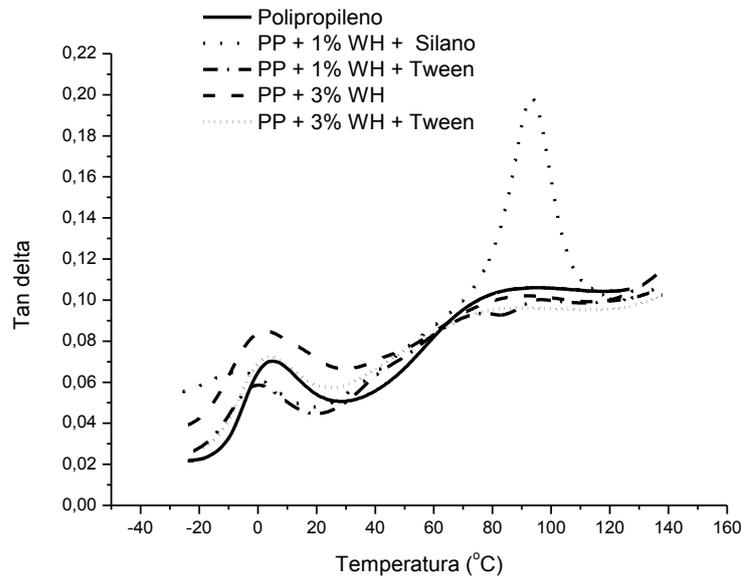


Figura 53. Tan δ do PP e dos nanocompósitos de PP contendo WH liofilizados

Conforme se pode observar na Figura 54, os valores dos módulos de armazenamento desses filmes também diminuem com o aquecimento, devido ao aumento na mobilidade das cadeias poliméricas com a temperatura. O sistema contendo 1% de WH liofilizado e silanizado apresentou módulo de armazenamento excepcionalmente baixo comparado aos demais, confirmando o comportamento incomum verificado na análise de tan δ . Pode-se verificar que todos os sistemas apresentaram módulos de armazenamento inferiores ao do PP puro, mostrando que os *whiskers* não ofereceram características de reforço à matriz polimérica. Uma possível explicação para esse comportamento pode ser a presença de água residual associada às cadeias celulósicas, que poderia atuar como plastificante no meio, reduzindo o módulo dos compósitos. Observando as curvas de módulo de armazenamento dos materiais aos quais foi adicionado o surfactante, verifica-se que esse apresentou efeito negativo, diminuindo a propriedade. Conforme descrito na literatura por Heux e colaboradores [91], o alto teor de surfactante necessário para alcançar a compatibilização pode ser responsável pela perda de propriedades, resultando em uma ação plastificante. Isso está de acordo com o resultado obtido com a composição contendo 12% de surfactante, que apresentou propriedades piores que o sistema contendo 4% de surfactante.

As baixas propriedades encontradas indicam uma menor eficiência do processo de liofilização seguido de dispersão em comparação com o processo de troca de solventes anteriormente descrito.

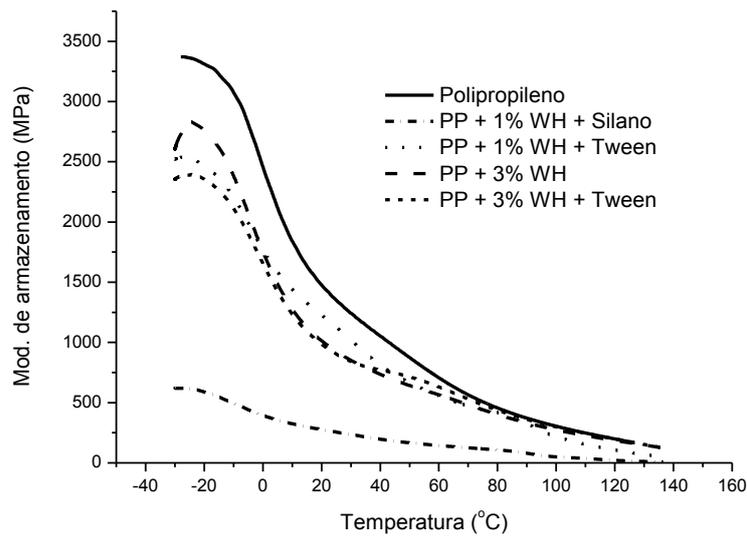


Figura 54. Módulo de armazenamento do PP e dos nanocompósitos contendo WH liofilizados

As curvas de módulo de perda (Figura 55) confirmam os resultados apresentados no módulo de armazenamento: o nanocompósito com 1% de WH silanizado apresentou um comportamento muito abaixo do esperado, sendo que os nanocompósitos contendo surfactante apresentaram as piores propriedades.

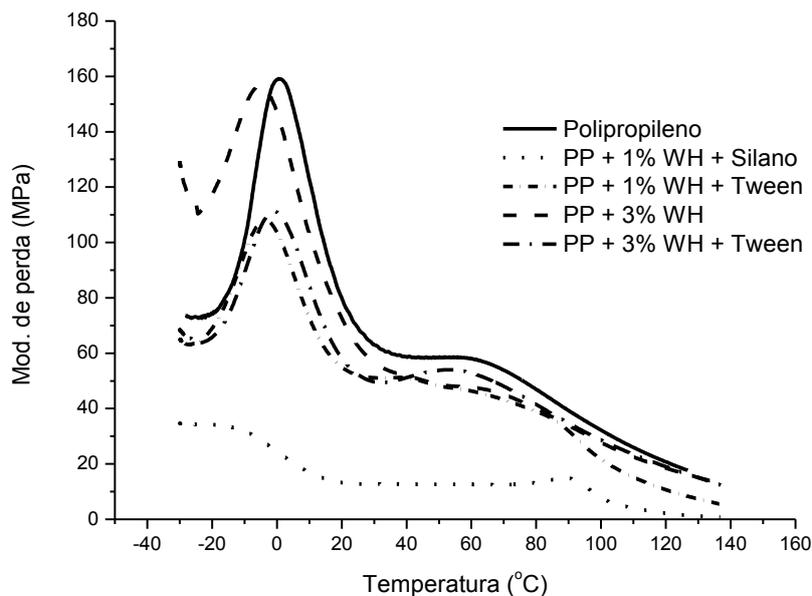


Figura 55. Módulo de perda do PP e dos nanocompósitos contendo WH liofilizados.

5.3.1.3 Nanocompósitos preparados com whiskers liofilizados e adição de PP-AM e surfactante CTAB

Visando melhorar a dispersão dos *whiskers* e aumentar a adesão entre as nanocargas e a matriz foram preparados nanocompósitos contendo um agente interfacial comercial muito conhecido, o PP modificado com anidrido maleico (PP-AM). Em sua estrutura, o PP-AM possui cadeias apolares de PP, compatíveis com a matriz dos nanocompósitos, e grupos anidrido capazes de se combinar com as hidroxilas livres das cadeias de celulose, conforme mostrado anteriormente. O teor de PP-AM utilizado foi de 1% com relação ao conteúdo de celulose nos filmes. Em uma composição (5% WH) foi adicionado o surfactante CTAB à suspensão dos WH em xileno. O CTAB é um surfactante catiônico (brometo de hexadeciltrimetilamônio), cuja estrutura está representada na Figura 56. Pode-se verificar que o CTAB possui uma cadeia longa hidrocarbônica capaz de interagir com as cadeias de PP e um grupo polar amônio mais compatível com os grupos OH polares da celulose. Espera-se um efeito sinérgico da presença do PP-AM e do CTAB, visando à melhoria das propriedades dos nanocompósitos. As composições dos sistemas estão mostradas na Tabela X.

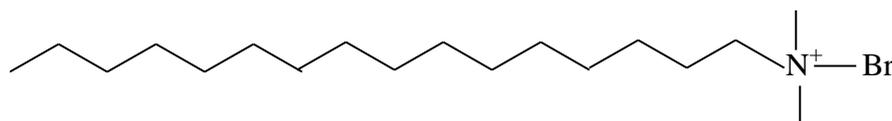


Figura 56. Estrutura do CTAB

Tabela X. Nanocompósitos contendo WH liofilizados + PP-AM + CTAB

Amostra	WH %	PP-AM %	CTAB %
6	0	0	0
14	0	1	0
15	5	1	0
16	5	1	20
17	10	1	0

A Figura 57 mostra o comportamento do fator de perda ($\tan \delta$), em função da temperatura dos diferentes materiais. Pode-se verificar que a adição de 1% de PP-AM à matriz de PP diminui o fator de perda da matriz. Esse efeito se reflete também nos filmes preparados com 5% e 10% de *whiskers* liofilizados onde foi utilizado PP-AM como agente interfacial.

Entretanto, a adição do surfactante CTAB mostrou um efeito interessante, aumentando os valores de $\tan \delta$ em toda faixa de temperatura. Esse fato pode estar relacionado com o aumento da interação entre as cadeias de PP e os nanocristais de celulose, devido ao caráter anfifílico do surfactante.

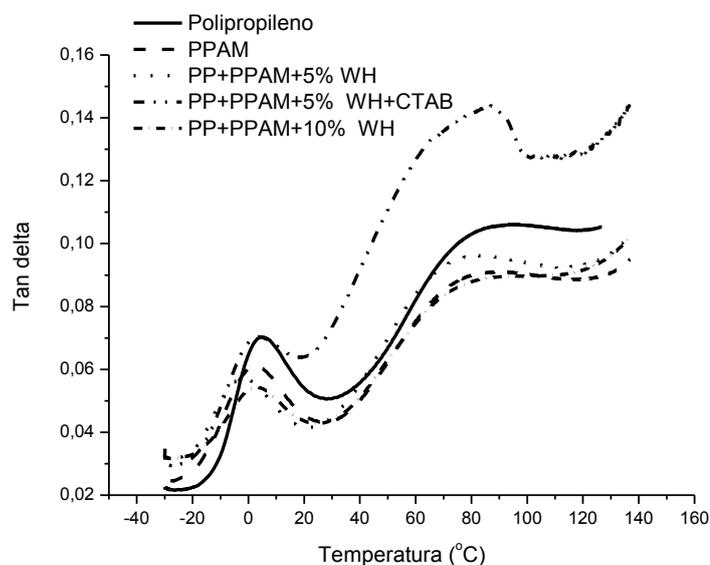


Figura 57. $\tan \delta$ do PP e dos nanocompósitos de PP contendo *whiskers* liofilizados + PP-AM + CTAB.

Considerando as temperaturas de transição vítrea determinadas pelas curvas de $\tan \delta$, pode-se verificar que houve uma diminuição, em comparação com a matriz de PP. Essas temperaturas são mostradas na Tabela 9. A diminuição no valor da T_g reflete uma maior mobilidade das cadeias poliméricas. Segundo Tajvidi [123], diversos fatores devem ser considerados para entender as transições ocorridas no sistema na presença de agentes de acoplamento. A presença de agentes de acoplamento macromoleculares com massas molares inferiores ao da matriz podem atuar como plastificantes na matriz e produzir uma diminuição nos valores de T_g , como já encontrado para alguns compósitos de PP preparados com fibras naturais e PP-AM. Como se pode verificar através das T_g s mostradas na Tabela XI, a adição de PP-AM efetivamente diminuiu a temperatura de transição vítrea do PP, assim como a adição de 5% de *whiskers*. Esses resultados indicam uma baixa interação entre as cadeias do polímero e os nanocristais de celulose, que não ofereceram restrição à mobilidade das cadeias. Entretanto, a introdução de CTAB elevou a T_g da matriz, apesar do pequeno tamanho da molécula de CTAB que também poderia atuar como plastificante. Essa observação sugere que o CTAB esteja atuando eficientemente como agente interfacial, aumentando a dispersão entre os *whiskers* e a matriz.

Tabela XI. Temperaturas de transição vítrea dos nanocompósitos preparados com *whiskers* liofilizados + PP-AM + CTAB

Amostra	PP/WH/PP-AM/CTAB (%)	Tg (° C)
6	100/0/0/0	5,2
14	99/0/1/0	2,6
15	94/5/1/0	-2,2
16	74/5/1/20	3,7
17	89/10/1/0	2,6

Na região da transição vítrea, verificou-se que as áreas das curvas referentes aos nanocompósitos ficaram menores que no caso do PP puro. Conforme relatado por Tajvidi [123] e Wielage [130], esses resultados se devem à redução da concentração de PP no material, com conseqüente diminuição do conteúdo amorfo presente, responsável pela transição vítrea. Assim, a menor área sob a curva correspondeu à composição contendo 10% de *whiskers*.

Verificou-se que, de modo geral, os nanocompósitos preparados com *whiskers* liofilizados apresentaram módulo de armazenamento (E') inferiores ao PP puro em toda faixa de temperatura, conforme mostrado na Figura 58. Esse comportamento mostra que as nanopartículas não aumentaram a rigidez do polímero como se esperava. A exceção ocorreu no filme preparado com 10% de *whiskers*, que apresentou módulo de armazenamento inferior ao do PP puro abaixo de 30 °C, porém teve módulo superior acima da Tg do polímero. Novamente observa-se a formação das transições α^* , mais pronunciada na composição de 10% WH + CTAB, num intervalo de temperatura entre 3 e 60 °C. Esse comportamento pode indicar que a morfologia cristalina é mais heterogênea neste sistema, pois a transição α^* está relacionada aos defeitos da fase cristalina.

O comportamento do módulo de perda (Figura 59) mostrou que todos nanocompósitos preparados com *whiskers* liofilizados e PP-AM tiveram redução na resposta viscosa dos materiais. O teor de PPAM utilizado em todos os sistemas foi de 1%, o que pode ter sido insuficiente para completa compatibilização entre a nanocarga e a matriz.

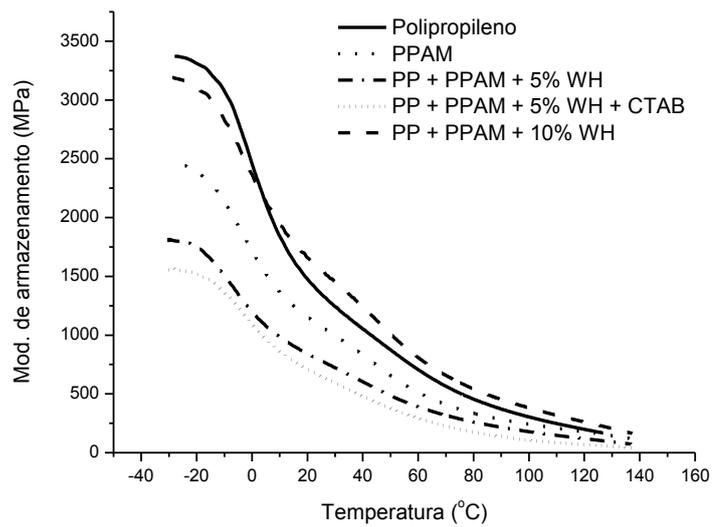


Figura 58. Módulo de armazenamento do PP e dos nanocompósitos de PP contendo WH liofilizados + PP-AM + CTAB.

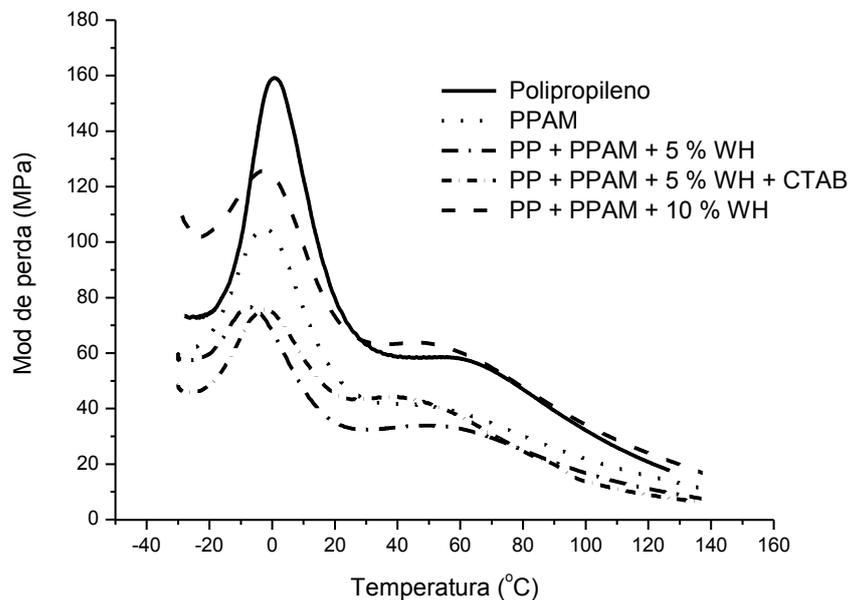


Figura 59. Módulo de perda do PP e dos nanocompósitos de PP contendo *whiskers* liofilizados + PP-AM.

5.3.1.4 Estudo comparativo dos diferentes procedimentos

Visando-se comparar os efeitos dos diferentes procedimentos sobre as propriedades dos materiais, foram selecionados os experimentos onde se utilizaram 5% de *whiskers* de celulose de casca de arroz na preparação dos nanocompósitos de PP.

Analisando-se o comportamento de $\tan \delta$ (Figura 60) verifica-se que o nanocompósito preparado com 5% de *whiskers* submetidos ao processo de troca de solventes, sem qualquer agente interfacial, apresentou os maiores valores até a temperatura ambiente. A partir dessa temperatura, a composição com *whiskers* liofilizados, contendo PP-AM e CTAB apresentou o maior fator de perda. De acordo com Jin-tae e colaboradores [131], a área do pico correspondente à T_g é uma medida da energia dissipada durante o experimento dinâmico e dá informação sobre a parte viscosa dos nanocompósitos. Considerando a área sob a curva da T_g , observa-se que a composição com 5 % de *whiskers* liofilizados, sem agente interfacial, apresentou a curva mais larga e com maior área, mostrando que o fator de amortecimento aumentou nessa composição. Com relação à temperatura de transição vítrea, como se pode verificar pelos dados da Tabela XII, o uso de *whiskers* liofilizados e PP-AM diminuíram a T_g , indicando um aumento na mobilidade das cadeias, possivelmente pela presença de água associada aos nanocristais de celulose. A adição de CTAB anulou parcialmente esse efeito, possivelmente por aumentar a interação entre os *whiskers* e as cadeias poliméricas. Esses resultados indicam que a presença dos *whiskers* de celulose restringiu a mobilidade das cadeias de PP.

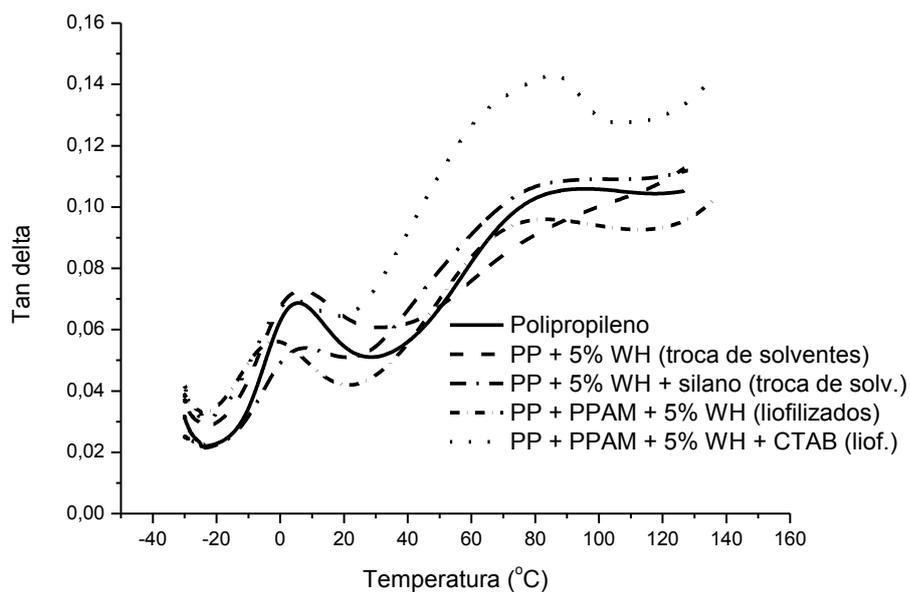


Figura 60. $\tan \delta$ do PP e dos nanocompósitos de PP contendo 5 % de *whiskers*.

Tabela XII. Temperaturas de transição vítrea dos nanocompósitos contendo 5% de *whiskers*

Amostra	T _g (°C)
PP puro (referência)	5,2
WH liofilizados + PP-AM	-2,2
WH liofilizados + PP-AM + CTAB	3,7
WH submetidos à troca de solventes	6,6
WH submetidos à troca de solventes + silano	7,3

A análise do comportamento do módulo de armazenamento com a temperatura (Figura 61) mostra que a composição preparada com 5% de *whiskers* submetidos à troca de solventes, sem agentes interfaciais apresentou módulo elástico superior ao PP em todo intervalo de temperatura de análise. Na temperatura de 25°C, o E' do nanocompósito preparado com 5% *whiskers* submetido à troca de solventes (1496 MPa) foi 10% maior do que o do PP puro (1352 MPa). Os valores de módulo dos demais sistemas contendo 5% de *whiskers* foram muito inferiores à matriz pura. Isso pode ser atribuído a efeitos plastificantes: a) de água nos *whiskers* liofilizados, b) do silano e c) do PP-AM.

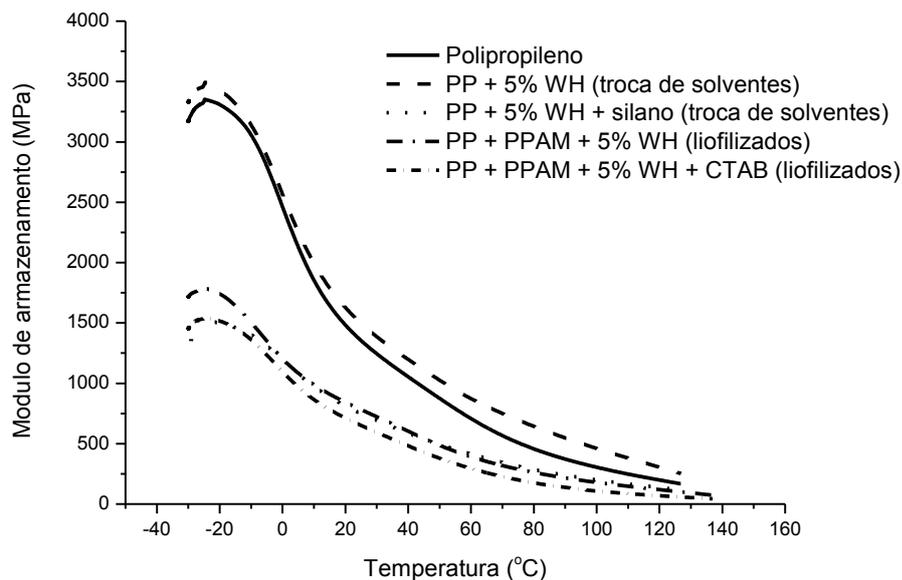


Figura 61. Módulo de armazenamento do PP e dos nanocompósitos de PP contendo 5% de *whiskers*

Comportamento similar foi observado nas curvas do módulo de perda dos nanocompósitos (Figura 62), onde foi possível verificar que a presença dos *whiskers* favoreceu a dissipação de energia durante o ciclo dinâmico para o nanocompósito preparado

com 5% de *whiskers* submetidos à troca de solventes, sem agente interfacial. Os demais filmes apresentaram valores de módulo de perda significativamente inferiores a essa composição, bem como inferiores ao PP puro.

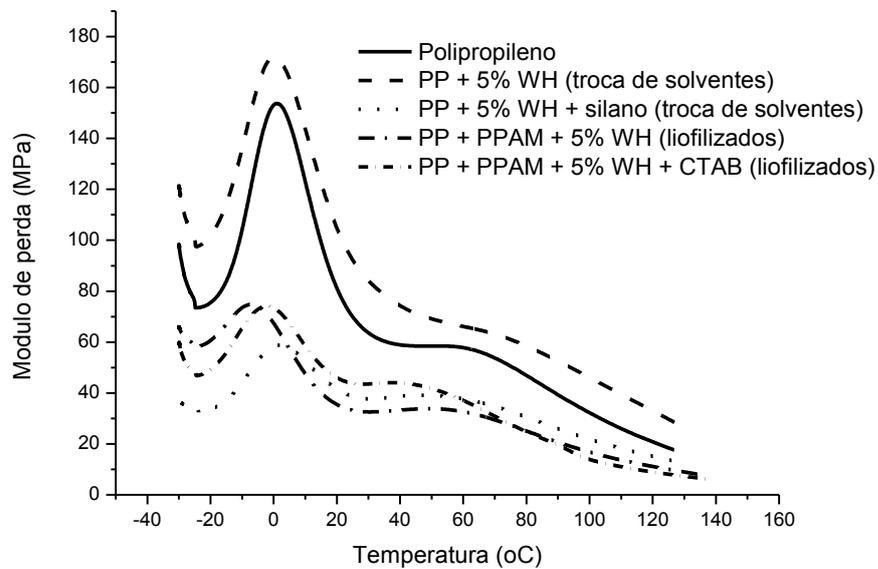


Figura 62. Módulo de perda do PP e dos nanocompósitos de PP contendo 5% de *whiskers*.

Assim, pode-se concluir que o processo de troca de solventes foi mais efetivo que a liofilização em produzir nanocompósitos com as melhores propriedades dinâmico-mecânicas. A silanização dos *whiskers*, assim como a adição de PP modificado com anidrido maleico e o surfactante CTAB não mostraram efeito positivo nas propriedades analisadas.

5.3.2 Análises termogravimétricas dos nanocompósitos de PP com WHCA

Considerando os melhores resultados obtidos nas propriedades dinâmico-mecânicas dos sistemas preparados com *whiskers* submetidos à troca de solventes, alguns nanocompósitos preparados segundo esse procedimento foram analisados quanto às suas estabilidades térmicas.

As Figuras 63 e 64 mostram as curvas DTG e TG do filme de PP e dos nanocompósitos contendo 3 e 5% de *whiskers* submetidos à troca de solventes.

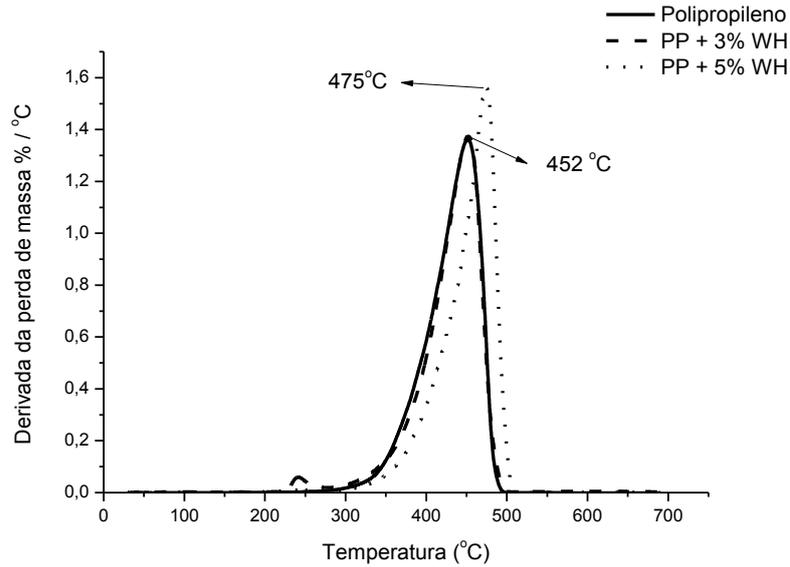


Figura 63. Curvas DTG do PP e dos nanocompósitos preparados com *whiskers* submetidos à troca de solventes.

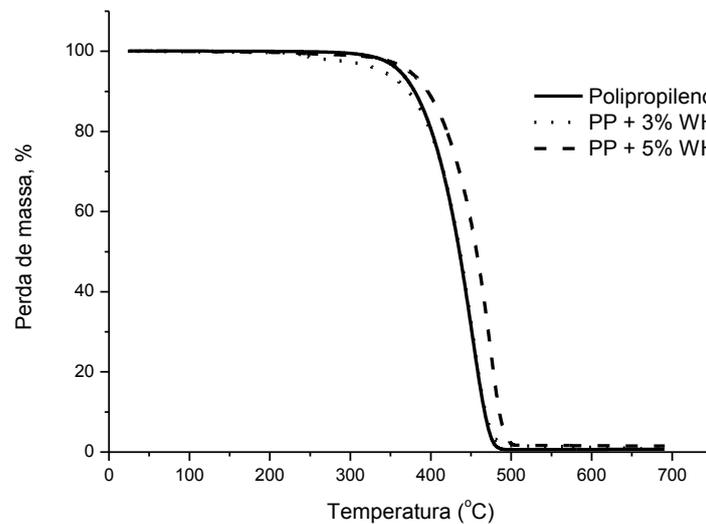


Figura 64. Curvas TG do PP e dos nanocompósitos preparados com *whiskers* submetidos à troca de solventes.

Observa-se pela curva de DTG (Figura 63) que o PP se decompõe em uma etapa, com pico em 475 °C. A amostra PP + 3% WHCA, apresenta dois eventos térmicos distintos:

O primeiro evento térmico, que se inicia em 228 °C e termina em 280 °C, pode estar relacionado à cadeias celulósicas sulfonadas, que apresentam menor estabilidade térmica, conforme relato de Teodoro e colaboradores [122].

O segundo evento térmico inicia-se em 283°C e termina em 452 °C e se refere à degradação da matriz de PP e da celulose não sulfonada.

A amostra PP + 5% WH, apresenta apenas um evento térmico, que se inicia em 308 °C e termina em 507°C. Pode-se observar que um aumento no percentual de WH promoveu um aumento na resistência térmica dos nanocompósitos analisados. A presença dos WH nessa amostra aumentou a estabilidade térmica da matriz em cerca de 23 °C, quando comparada ao PP usado como referência. Resultado similar foi encontrado por Kaushik e colaboradores para nanocompósitos de amido termoplástico com palha de trigo [132].

As curvas termogravimétricas do PP/PP-AM e dos nanocompósitos com 5 e 10% WH + PP-AM são mostradas pelas Figuras 65 e 66. Pode-se verificar que o filme de PP puro apresenta sua decomposição em uma só etapa, com máxima velocidade de decomposição centrada em 452 °C. Observa-se um pequeno aumento no pico de decomposição térmica do PP na presença do PP-AM, que mudou de 452 °C para 464°C (blenda PP/PP-AM). Resultado semelhante foi encontrado por Bahar e colaboradores. Espera-se que a degradação dos nanocompósitos se inicie em temperaturas inferiores à mistura PP/PP-AM, devido à presença dos *whiskers*, que são menos estáveis. Porém, esse efeito só foi visível na composição contendo 10% de *whiskers*. Os *whiskers* também apresentaram um efeito de aumentar a temperatura de máxima velocidade de decomposição do PP, indicando que as nanocargas aumentam a estabilidade térmica do polímero, que apresentou máximos em 472 °C e 485 °C para a adição de 5% e 10% de *whiskers*, respectivamente. Pode-se concluir que quanto maior o percentual de *whiskers* no polímero maior é a sua estabilidade, fato que também foi observado por Bahar e colaboradores [133].

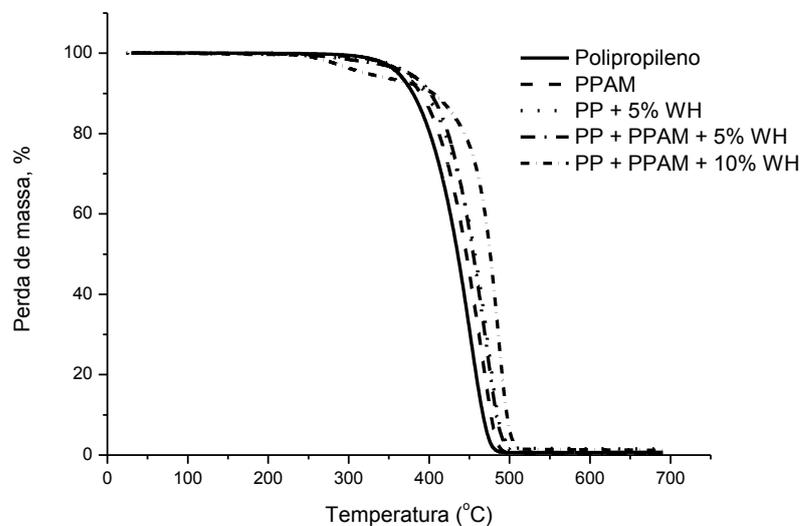


Figura 65. Curvas TG do PP e dos nanocompósitos preparados com *whiskers* liofilizados

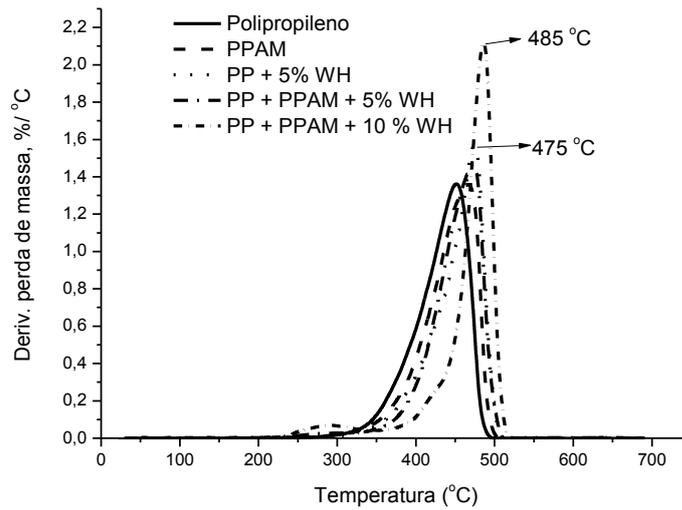


Figura 66. Curvas DTG do PP e dos nanocompósitos preparados com *whiskers* liofilizados

Observa-se pela Figura 67 que todas as amostras apresentaram uma estabilidade térmica superior ao PP utilizado como referência. A presença dos WH na amostra PP/5% WH aumentou a estabilidade térmica do PP em até 23 °C quando comparada ao PP usado como referência [132, 133].

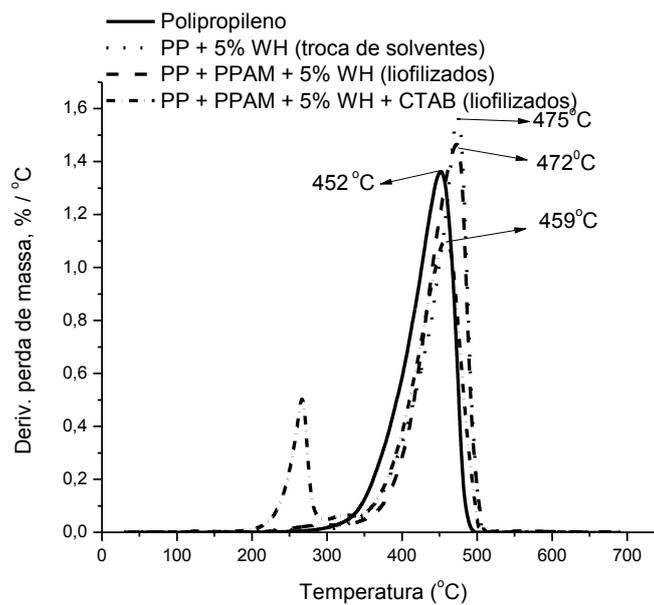


Figura 67. Curvas de DTG para o PP e nanocompósitos de PP contendo 5% WH (troca de solventes/liofilizados).

5.3.3 Propriedades calorimétricas

A Tabela XIII lista as temperaturas de fusão (T_m) e cristalização (T_c) juntamente com o grau de cristalinidade (X_c) do PP e de alguns nanocompósitos selecionados.

Tabela XIII. Dados calorimétricos obtidos por DSC do PP e dos nanocompósitos de PP

PP (%)	WH (%)	PP-AM (%)	SILANO (%)	CTAB (%)	T_m (°C)	ΔH_m J/g/PP	T_c (°C)	ΔH_c J/g/PP	X_c (%)
100	0	0	0	0	165	71,3	125	77,6	38
95	5	0	0	0	164	91,3	132	102,0	51
93	5	0	2	0	164	72,4	132	104,0	41
94	5	1	0	0	164	98,6	128	104,0	55
74	5	1	0	20	165	77,6	124	90,3	55

Os resultados mostraram que a temperatura de fusão (T_m) do PP puro e do PP nos nanocompósitos permaneceu praticamente constante na presença dos *whiskers*, apresentando um único pico endotérmico próximo a 164° C. Segundo Nuñez [134], esse pico corresponde à fusão da fase cristalina α do PP.

Pode-se observar que a adição de *whiskers* de casca de arroz ao PP produziu um aumento na cristalinidade. A cristalização de um polímero é constituída de duas etapas: nucleação e crescimento dos cristais. De acordo com Nagasawa [135] e Xu [136], o aumento da cristalinidade nos nanocompósitos se deve ao efeito nucleador dos nanocristais de celulose. A nucleação geralmente diminui o tamanho dos cristalitos e aumenta a temperatura de cristalização dos materiais, podendo diminuir o tempo de cristalização, devido ao maior número de núcleos formados que aceleram o processo.

Verificou-se que a T_c do PP aumentou em todos nanocompósitos, com exceção daquele contendo CTAB. Acredita-se que o percentual de 20% de surfactante utilizados possam ter apresentado um efeito diluente nos sistemas, retardando o processo de cristalização. Ainda assim, o grau de cristalinidade ficou superior ao do PP puro nessa composição. O menor grau de cristalinidade foi verificado nos nanocompósitos onde os *whiskers* foram previamente tratados com silano. Esse resultado está de acordo com a proposta de reaglomeração das partículas de *whiskers*, pela formação de ligações siloxano, diminuindo o número de pontos de nucleação para o polímero.

A análise da Tabela XIV reforça a proposta do caráter nucleador dos *whiskers*, considerando que o *onset* do processo de cristalização do PP no polímero puro iniciou em uma temperatura inferior às dos nanocompósitos.

Tabela XIV. Dados calorimétricos obtidos por DSC utilizando processo de cristalização não-isotérmico

PP (%)	WH (%)	PP-AM (%)	SILANO (%)	CTAB (%)	T _{onset} (°C)	T _{onset} - T _c (°C)
100	0	0	0	0	134,5	9,5
95	5	0	0	0	140,8	8,8
93	5	0	2	0	145,6	13,6
94	5	1	0	0	141,3	13,3
74	5	1	0	20	134,9	10,9

Observa-se que o aumento da T_c pode ser considerado devido ao efeito nucleante dos *whiskers*. A diferença entre a T_{onset} e T_c do PP foi de 9,5, mas a diferença entre T_{onset} e T_c do nanocompósito contendo 5%WH se reduz para 8,8, mostrando que o processo de cristalização foi mais rápido nesta amostra. Pode-se propor que a presença dos *whiskers* facilitou o movimento das cadeias na direção dos cristais em crescimento, aumentando a velocidade de cristalização. Observa-se que os outros sistemas analisados apresentaram uma diferença entre T_{onset} e T_c maior do que a diferença entre T_{onset} e T_c do PP, havendo uma redução na velocidade de cristalização. Este comportamento parece indicar um aumento na adesão interfacial (nanocarga/matriz) ou uma possível obstrução que os *whiskers* dispersos ofereceram ao movimento das cadeias poliméricas que poderiam restringir a mobilidade das cadeias.

5.3.4 Morfologia dos nanocompósitos de PP

Através da análise dos nanocompósitos por microscopia de força atômica (MFA) pretendia-se avaliar a dispersão dos *whiskers* nos nanocompósitos. Foram selecionadas algumas amostras para análise. A Figura 68 mostra as imagens de MFA obtidas de alguns sistemas, a partir dos filmes prensados, com diferentes ampliações.

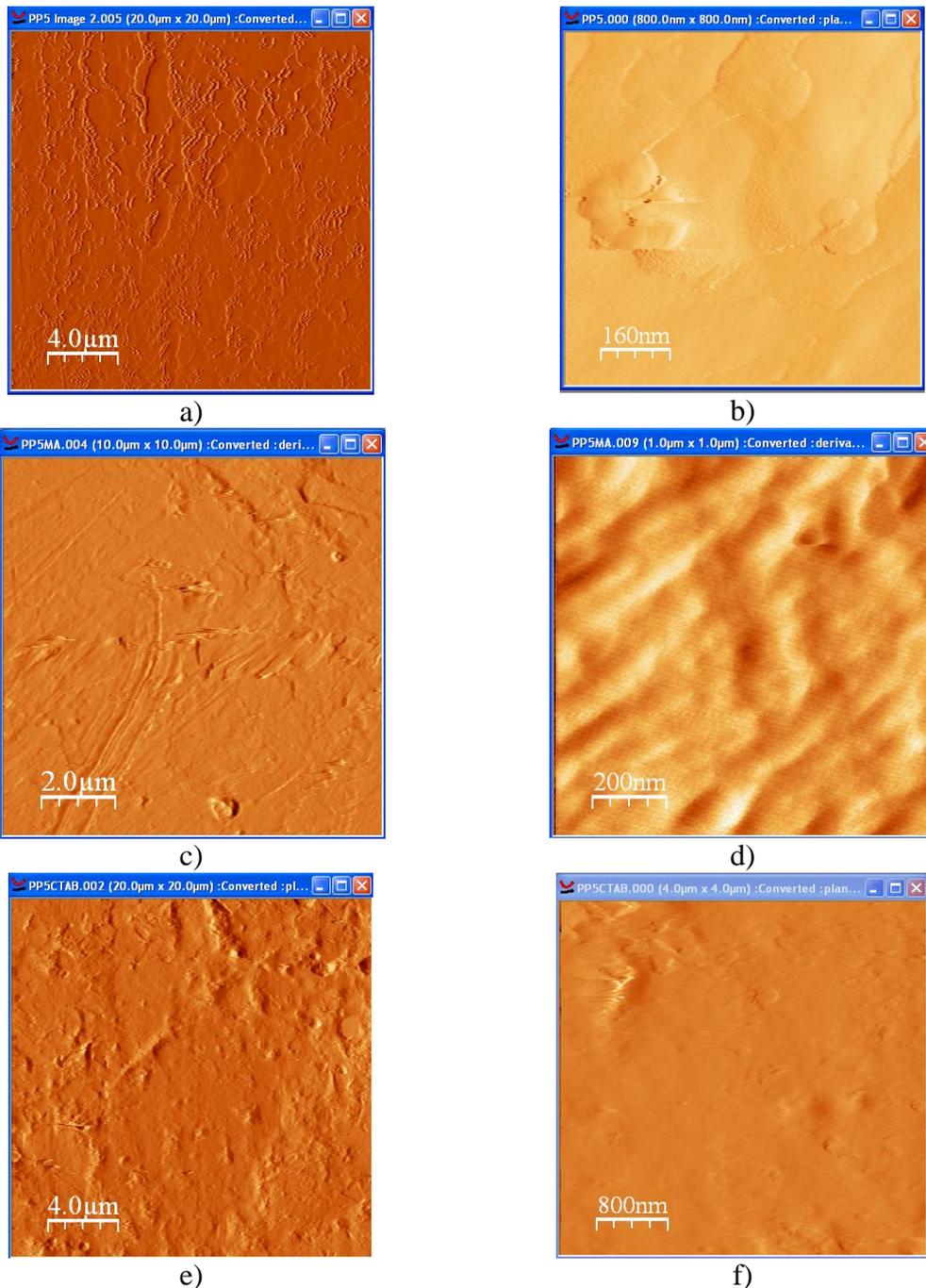


Figura 68. Imagens de AFM dos filmes de nanocompósitos contendo 5% de *whiskers* submetidos à troca de solventes: a) e b) sem agente interfacial; c) e d) com PP-AM; e) e f) com PP-AM + CTAB

Foram utilizadas diversas ampliações diferentes, entretanto as imagens obtidas não foram conclusivas. Não foi possível visualizar as nanocargas dispersas, nem tampouco a presença de fibrilas ou agregados. Isso se deve provavelmente ao fato de que as amostras foram prensadas, sendo que as partículas celulósicas devem estar recobertas por polímero. Possivelmente as irregularidades visíveis na superfície estão associadas ao tipo de metodologia empregada na preparação das amostras, a partir da evaporação do solvente, seguida de prensagem.

Visando a análise mais detalhada da morfologia, foi possível a obtenção de um corpo de prova cortado com ultramicrotomo da amostra contendo 5% de *whiskers* submetidos à troca de solventes, contendo PP-AM e CTAB, com a qual foi realizada uma análise de MET. A imagem obtida está mostrada na Figura 69. Nessa imagem é possível visualizar inúmeras estruturas dispersas, com dimensões similares às aquelas encontradas para os *whiskers*. Através dessa imagem é possível visualizar que ocorreu uma boa distribuição do *whiskers* na matriz na presença de PP-AM e CTAB, sem ocorrência de aglomerados ou outras estruturas maiores, tais como fibras ou fibrilas de celulose.

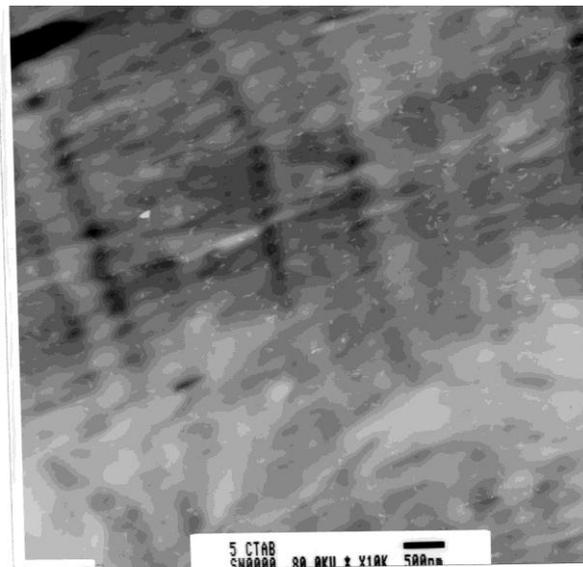


Figura 69. Imagem de MET do filme contendo 5% de *whiskers* submetidos à liofilização + PP-AM + CTAB

A análise dessa imagem (Figura 67) mostrando as partículas de celulose cristalina em escala nanométrica bem dispersas na matriz polimérica, apesar de não resultar, neste caso, numa melhora nas propriedades mecânicas dos filmes produzidos, indica que as metodologias experimentais apresentam potencial para o desenvolvimento de nanocompósitos de matriz poliolefínica com nanocargas obtidas de resíduos agroindustriais.

6. CONCLUSÕES

- O isolamento de celulose pura a partir da casca de arroz e da testa de soja foi possível através da utilização de uma nova metodologia não poluente, totalmente livre de cloro. Análises termogravimétricas e por espectroscopia no infravermelho comprovaram a remoção total da lignina e hemicelulose das matérias-primas após as diversas etapas do processo.
- A cristalinidade das celulosas obtidas tanto da casca de arroz como da testa de soja, foi determinada através de difração de raios-X e os valores encontrados foram de 67% e 71%, respectivamente, ficando cerca de 10% inferiores à cristalinidade da celulose microcristalina comercial;
- Por tratamento ácido foi possível isolar nanoestruturas cristalinas através da hidrólise das frações amorfas da celulose de casca de arroz e testa de soja. A obtenção dessas estruturas, chamadas de *whiskers* de celulose, foi confirmada por técnicas de espalhamento de luz, microscopia eletrônica de transmissão e microscopia de força atômica;
- Os *whiskers* obtidos por hidrólise ácida da celulose de casca de arroz, após 150 minutos de hidrólise apresentam elevada razão de aspecto ($L/d \sim 18$), mostrando características interessantes para uso como carga em nanocompósitos poliméricos;
- A utilização de *whiskers* de celulose como carga de reforço em uma matriz de PP, através de processo por *solvent casting* seguido de prensagem, mostrou um aumento no módulo de armazenamento e no módulo de perda do polímero na concentração de 5% WH, confirmando seu efeito reforçante;
- O processo de liofilização das suspensões aquosas de *whiskers* foi menos eficiente que o processo por troca de solventes;
- A silanização da superfície dos *whiskers*, bem como a adição dos surfactantes Tween 80 e CTAB e de PP modificado com anidrido maleico, nas condições utilizadas, não melhoraram as propriedades dos nanocompósitos obtidos;

- A boa dispersão dos *whiskers* na matriz de PP visualizada por microscopia eletrônica de transmissão indica que as metodologias testadas apresentam potencial para a obtenção de nanocompósitos com novas propriedades, baseados em matrizes poliolefínicas e nanocargas de origem renovável e amigáveis ao meio-ambiente.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Goffin A-L.; Raquez, J-M.; Duquesne, E.; Siqueira, G.; Habibi, Y.; Dufresne, A.; Dubois, Ph.; *Polymer* **2011**, 52, 1532.
2. Correa, C. A.; Fonseca, C. N. P.; Neves, S.; *Polím.:Ciênc. e Tecnol.*, **2003**, 13, 154.
3. Luyi, S.; Kecheng, G.; *Ind. Eng. Chem.* **2001**, 40, 5861.
4. Tashima, M. M.; Sousa, L. C.; Akasaki, J. L.; Silva, E. J.; Melges, J. L. P.; Bernabeu, J. J. P.; *Holos Environ.* **2011**, 11, 81.
5. Kim, H-S.; Lee, B-H.; Choi, S-W.; Kim, S.; Kim, H-J.; *Compos Part A: Appl. Sci. Manufact.* **2007**, 38, 1473.
6. Menezes, R. R.; Fagury-Neto, E.; Fernandes, M. C.; Souto, P. M.; Kiminami, R. H. G. A.; *Cerâmica* **2008**, 54, 245.
7. Santos, J. W.; Cabral, L. S.; Zervoudakis, J. T.; Souza, A. L.; Abreu, J. G.; Bauer, M. O.; *Rev. Bras. Zootec.* **2008**, 37(11), 2049.
8. Yoo, J.; Alavi, S.; Vadlani, P.; Boadu-A., V.; *Biores. Technol.* **2011**, 102, 7583.
9. Goffin, A-L.; Raquez, J-M.; Duquesne, E.; Siqueira, G.; Habibi, Y.; Dufresne, A.; Dubois, *Polymer* **2011**, 1532.
10. Iwamoto, S.; Abe, K.; Yano, H.; *Biomacromol.* **2008**, 9(3), 1022.
11. Wang, B.; Sain, M.; *Compos. Sci. Technol.* **2007**, 67, 2521.
12. Santos, J. W.; Cabral, L. S.; Zervoudakis, J. T.; Souza, A. L.; Abreu, J. G.; Bauer, M. O.; *Rev. Bras. Zootec.* **2008**, 37(11), 2049.
13. Silva, R.; Haraguchi, K. S.; Muniz, E. C.; Rubira, A.F.; *Quim. Nova* **2009**, 32 (3), 661.
14. Tamanini, C.; Haully, M. C. O.; *Ciências Agrárias* **2004**, 25 (4), 315.
15. Cruz, J.M.; Domínguez, J. M.; Domínguez, H.; Parajó, J. C.; *Food Biotechnol.* **2000**, 14, 79.
16. Geron, L. J. V.; Miguel, G.Z.; Mexia, A. A.; Cruz, C.; Neto, R. M.; Schumann, A. M.; *Rev. Ciênc. Agro-ambientais* **2010**, 8(1), 57.
17. Mussato, I. S.; Roberto, I. C.; *Biotechnol. Ciênc. e Desenvol.* **2002**, 28, 34.
18. Kerstetter, J.D.; Lyon, J.K.; *A Resource, technical and Economic Assessment*, 2001.
19. Herrera, A.; Téllez-Luis, S. J.; Ramírez, J.A.; Vazquez, M.; *J. Cereal Sci.* **2001**, 37, 267.
20. Johar, N.; Ahmad, I.; Dufresne, A.; *Ind. Crops and Prod.* 2012, 37, 93.
21. Shneider, V. E.; Peresin, D.; Trentin, A. C.; Bortolin, T.A.; Sambuichi, R. H.R.; *Resíduos agrosilvopastoris* **2011**, 60.
22. http://www.ufrgs.br/alimentus/terrادهارroz/grao/gr_casca.htm

23. Sun, R.C.; Tomkinson, J.; Ma, P. L.; Liang, S.F.; *Carbohydr. Polym.* **2000**, *42*, 111.
24. Jacobs A, J.; Kreutzer,R.; Smith, D.; *Environ. Health Perspect.* **1997**, *105*, 980.
25. IBGE, Levantamento sistemático de produção agrícola **2011**, *24(1)*.
26. Yang, H-S.; Kim, H-J.; Son, J.; Park, H-J.; Lee, B-J.; Hwang, T-S.; *Compos. Struct.* **2004**, *63*, 305.
27. Gurram,S.; Julson, J.L.; Muthukumarrapan, K.; Stokke, D.D.; Mahapatra, A.K.; *The Soc. For Engin in Agric., food and biol.syst.* **2002**.
28. Carasch, J. C.; Leão, A. L.; Chamma, P. V. C.; *Polím.: Ciênc. e Tecnol.* **2009**, *19*, 47.
29. Araújo, J. R.; Waldman, W. R.; De Paoli, M. A.; *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, *93*, 1770.
30. Ramirez, E. C.; Dufresne, A.; TAPPI, J. **2011**.
31. Mamleev, V.; Bourbigot, S.; Yvon, J.; *J. of Anal. and Appl. Pyrol.* **2007**, *88*, 151.
32. Esrafil, M. D.; Ahmadin, H.; *Carbohydr. Polym.* **2012**, *347*, 99.
33. Helbert, W.; Sugiyama, J.; Ishihara, H.; Yamanaka, S.; *J. of Biotech.* **1997**, *57*, 29.
34. Oudiani, A.E. L.; Chaabouni, S.M.; Sakli, F.; *Carbohydr. Polym.* **2011**, *86*, 1221.
35. Klemm, D.; Heublein B.; Fink, H.-P.; Bohn, A.; *Angew. Chem. Internat. Ed.* **2005**, *44(22)*, 3358.
36. Fengel, D.; Wegener, G.; *Wood*; Walter de Gruyter: Berlin, 1989.
37. Morais, S. A. L.; Nascimento, E. A.; Melo C.; *Rev. Árvore* **2005**, *29(3)*.
38. John, M. J.; Thomas, S.; *Carbohydr. Polym.* **2008**, *71*, 343.
39. Rowell, R. M.; Pettersen, R.; Han, J. S.; Rowell, J.S.; Tshabalala, M. A. Cell Wall Chemistry. Cap. 03 do *Livro Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. Ed. Roger M. Rowell, Ed Taylor & Francis Group, **2005**.
40. Pereira, J.N.; Biomassas residuais de composição lignocelulósica para a produção de etanol e o contexto de refinaria, **2007**.
41. Ramos, L.P.; *Quim. Nova* **2003**, *26 (6)*, 863.
42. Sun, X.-F.; Sun, R.-C.; Su, Y.; Sun, J.-X.; *J. Agric. Food Chem.* **2004**, *52*, 839.
43. Brasileiro, L.B.; Colodette, J.L.; Veloso, D.P.; Sun X-F; Sun, R-C.; Su, Y.; Sun, J-X.; *J. Agric. Food Chem.* **2004**, *52*, 839.
44. Croud, V. B.; Mathews, A. J.; *Int. Pulp Bleach. Conf.* **1998**, Helsinki.
45. Suchy, M.; Argyropoulos, D. S.; *Tappi J.* **2002**, *1(2)*, 1.
46. Hao, X. Y.; Gai, G. S.; Lu, F. Y.; Zhao, X. J.; Zhang, Y.H.; Yang, Y. F.; Gui, D. Y.; Nan, C. W.; *Polymer* **2005**, *46(10)*, 3528.
47. Coucharriere, C.; Mortha, G.; Lachenal, D.; Briois, L.; Larnicol, P.; *J. Pulp and Paper Sci.* **2004**, *30(2)*, 35.

48. Noorani, S.; Simonsen, J.; Atre, S.; *Cellulose* **2007**, *14*, 577.
49. Siqueira, G.; Bras, J.; Dufresne, A.; *Polymer* **2010**, *2*, 728.
50. Sturcova, A.; Davies, G. R.; Eichhorn, S. J.; *Biomacromol.* **2005**, *6*, 1055.
51. Braun, B.; Dorgan, J. R.; Chandler, J. P.; *Biomacromol.* **2008**, *9*, 1255.
52. Ljungberg, N.; Bonini, C.; Bortolussi, F.; Boisson, C.; Heux, L.; Cavaille, J.Y.; *Biomacromol.* **2005**, *6*, 2732.
53. Das, K.; Ray, E.D.; Bandyopadhyay, E.N.R.; Ghosh, E.T.; Mohanty, E.A.K.; Misra, M.E.; *Cellulose* **2009**, *16*, 783.
54. Alemdar, A.; Sain, M. ; *Compos. Sci. and Technol.* **2008**, *68*, 557.
55. Wu, Y.; Zhou, D-G.; Wang, S-Q.; Zhang, Y.; *Bioresour.* **2009**, *4(4)*, 1487.
56. Kalia, S.; Dufresne, A.; Mathew, B.; Cherian, B.S.; Av'eros, K.L.; Njuguna, J.; Nassiopoulos, E.; *Internat. J. of Polym. Sci.* **2011**, doi:10.1155/2011/837875.
57. Dong, X. M.; Revol, J.-F. O.; Gray, D. G.; *Cellulose* **1998**, *5*, 19.
58. Beck-Candanedo, S.; Roman, M.; Gray, D.; *Biomacromol.* **2005**, *6*, 1048.
59. Elazzouzi-Hafraoui, S.; Nishiyama, Y.; Putaux, J.L.; Heux, L. S.; Dubreuil, F.; Rochas, C.; *Biomacromol.* **2008**, *9*, 57.
60. Choi, Y.; Simonsen, J.; *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2006**, *6 (3)*, 633.
61. Bhatnagar, A.; Sain, M.; *J. Reinf. Plast. Compos.* **2005**, *24(12)*, 1259.
62. Angle's, MN.; Dufresne, A.; *Macromol.* **2000**, *33*, 8344.
63. Lu, Y.; Weng, L.; Cao, X.; *Macromol. Biosci.* **2005**, *5*, 1101.
64. Bondeson, D.; Mathew, A. P.; Oksman, K.; *Cellulose* **2006**, *13*, 171.
65. Cao, X.; Chen, Y.; Chang, P. R.; Muir, A. D.; Falk, G.; *Express Polym. Lett.* **2008**, *2*, 502.
66. Van den Berg, ; Capadona, J.R.; Weder, C.; *Biomacromol.* **2007**, *8*, 1353.
67. Azizi Samir, M.A.S.; Aloid, F.; Paillet, M.; *Macromolec.* **2004**, *37(11)*, 4313.
68. Araki, J.; Wada, M.; Kuga, S.; *Langmuir* **2001**, *17(1)*, 21.
69. Paul, S. N.; Piasta, D.; Spange, S.; Pothan, L. A.; Thomas, S. B.; *Biomacromolec.* **2008**, *9*, 1802.
70. Dufresne, A.; Paillet, M.; Putaux, J. L.; Canet, R.; Carmona, F.; Delhaes, P.; Cui, S.; *J. of Mat. Sci* **2002**, *37*, 3015.
71. Kvien, I.; Tanem, B. S.; Oksman, K.; *Biomacromol.* **2005**, *6*, 3160.
72. Favier, V.; Chanzy, H.; Cavaillé, J. Y.; *Macromol.* **1995**, *28*, 6365.
73. Favier, V.; Canova, G.; Shrivastava, S.; Cavaillé, J. Y.; *Polym. Eng. and Sci.* **1997**, *37(10)*, 1732.

74. Turbak, A. F.; Snyder, F. W.; Sandberg, K. R.; *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.* **1983**, *37*, 815.
75. Dalmas, F.; Cavaillé, J. Y.; Gauthier, C.; Chazeau, L.; Dendievel, R. *Compos. Sci. and Technol.* **2007**, *67*, 829.
76. Rodriguez, M. L. G.; Thielemans, W.; Dufresne, A.; *Cellulose* **2006**, *13*, 261.
77. Dufresne, A.; Cavaillé, J. Y.; Helbert, W.; *Polym. Compos.* **1997**, *18(2)*, 198.
78. Chazeau, L.; Cavaillé, J. Y.; Terech, P.; *Polymer* **1999**, *40(19)*, 5333.
79. Dufresne, A.; Vignon, M. R.; *Macromol.* **1998**, *31(8)*, 2693.
80. Orts, W. J.; Shey, J.; Glenn, G. M.; Guttman, M. E.; Revol, J. F.; *J. Polym. and Environm.* **2005**, *13(4)*, 301.
81. Lunt, J.; *Polym. Degrad. and Stab.* **1998**, *59(1-3)*, 145.
82. Petersen, K.; Nielsen, P. V.; Olsen, M. B.; *Starch-Starke* **2001**, *53(8)*, 356.
83. Oksman, K.; Mathew, A.P.; Bondeson, D.; Kvien, I.; *Compos. Sci. And Technol* **2006**, *66(15)*, 2776.
84. Bengtsson, M.; Oksman, K.; *Compos. Sci. and Technol.* **2006**, *66(13)*, 2177.
85. Cheng, Q.; Wang, S.; Rials, T. G.; Lee, S.-H., *Cellulose* **2007**, *14*, 593.
86. Bhatnagar, A.; Sain, M.; *J. Reinf. Plast. Compos.* **2005**, *24(12)*, 1259.
87. Wang, B.; Sain, M.; *Bioresources* **2007**, *2(3)*, 371.
88. Gray, D.; *Cellulose* **2008**, *15*, 297.
89. Castillo, V.; Matos, M.; Müller, A. J.; *Rev. Latinoamer. Metal. Mater.* **2003**, *23(2)*.
90. Gopalan, N.; Dufresne, A.; Gandini, A.; Belgacem, M. N.; *Biomacromol.* **2003**, *4(6)*, 1835.
91. Heux, L.; Chauve, G.; Bonini, C.; *Langmuir* **2000**, *16(21)*, 8210.
92. Orts, W.; *Macromol.* **1998**, *31*, 5717
93. Samir, M.A.S.A.; Alloin, F.; Dufresne, A.; *Biomacromol.* **2005**, *6*, 612.
94. Moon, R.J.; Martini, A.; Nairn, J.; Simonsen, J.; Youngblood, J.; *J.Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3941.
95. Santos, E. F.; Moresco, M.; Rosa, S. M. L.; Nachtigall, S. M. B.; *Polímeros: Ciênc. e Tecnol.* **2010**, *20(3)*, 215.
96. Gousse´a, H.; Chanzya, Cerradab M.L. **2004**, *45*, 1569.
97. Correa, C. A.; Fonseca, C. N. P.; Neves, S.; *Polímeros: Ciênc. e Tecnol.* **2003**, *13*, 154.
98. Bledzki, A.K.; Gassan, J.; *Prog. Polym. Sci.* **1999**, *24(2)*, 221.
99. Yang, H-S.; Gardner, D.J.; Nader, J.W.; *J.Therm. Anal. Calorim.* **2011**, *103*, 1007.
100. **TAPPI T 204 cm-97. Solvent extractives of wood and pulp.** 4p, 1997.

101. **TAPPI T 211 om-02.** *Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C*, 5p, 2002b.
102. Picker, K.M.; Hoag, S.W.; *J. of Pharmac. Sci.* **2002**, *91*, 2.
103. Cabrales, L.; Abidi, N.; *J. of Thermal. Anal. Calor.* **2010**, *102*, 485
104. Thygesen, A.; Oddershede, J.; Lilholt, H.; Thomsen, A. B.; & Stahl, K.; *Cellulose* **2005**, *12*, 563.
105. Beckermann, G.W.; Pickering, K.L; *Composites: Part A* **2008**, *39*, 979.
106. Otaguru, H.; Artel, B.W.H.; Parra, D.F.; Cardoso, E.C.L.; Lima, L.F.C.P.; Lugão, A.B.; *Polímeros Ciênc. e tecnol.* **2004**, *14(2)*, 99.
107. Leite, R. C. C.; Moore, R. S.; Porto, S. P. S.; *J. of Chem. Physics* **1964**, *40*, 3741.
108. Lv, Z.; Yang, Y.; Wu, R.; Tong, Y.; *Mat. and Design* **2012**, *37*, 73.
109. Chu, B.; *Laser Light Scattering: Applications of Photon Correlation Spectroscopy*, Academic Press, **1991**, 84.
110. Bica C.I.D., Borsali R., Rochas C., Geissler E.; *Macromol.*, *39*, 3622, 2006.
111. Jakes, J. Collect.; *Czech. Chem. Commun*, **1995**, *60*, 178.
112. Schillen, K.; Brown, W.; Johnsen, R.M.; *Macromol.* **1994**, *27*, 4825.
113. Rosa, S.M.L.; *Estudo das propriedades de Compósitos de Polipropileno com Casca de Arroz*, Dissertação de mestrado, PPGEM, UFRGS, **2007**.
114. Chandrasekhar, S.; Satyanarayana, K. G.; Pramada, P. N.; Raghavan, P.; Gupta, T. P.; *J. of Mat. Sci.* **2003**, *38*, 3159.
115. Silva, M.A.D.; Vieira, R.D.; Santos, J.M.; *Revista Brasileira de sementes* **2008**, *30(2)*, 91.
116. Morán, J.I.; Alvarez, V.A.; Cyras, V.P.; Vázquez, A. *Cellulose* **2008**, *15*, 149.
117. Zuluaga, R.; Putaux, J.L.; Restrepo, A.; Mondragon, I.; & Gañán, P.; *Cellulose* **2007**, *14*, 585.
118. Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D. H.; Zheng, C.; *Fuel* **2007**, *86*, 1781.
119. Uesu, C. N. Y.; Pineda, E. A. G.; Hechenleitner, A. A. W.; *Intern. J. of Pharm.* **2000**, *206*, 85.
120. Abe, K.; Yano, H.; *Cellulose* **2009**, *16*, 101.
121. Rosa, S.M.L.; Rehman, N.; Miranda, M.I.G.; Nachtigall, S.M.B.; Bica, C.I.D.; *Carbohydrate Polymers* **2012**, *87*, 1131.
122. Teodoro, K.B.R.; Teixeira, E.M.; Corrêa, A.C.; Campos, A.; Marconcini, J.M.; Mattoso, L.H.C.; *Polímeros: Cienc. e Tecnol.* **2011**, *21*, 4.
123. Tajvidi, M. J.; *Appl. Sci. Tech.* **2005**, *98*, 665.

124. Savadekar, N.R.; Mhaske, S.T.; *Carbohydr. Polym.*, DOI:10.1016/j.carbpol. **2012.063**.
125. Pothan, L.A.; George, J.; Thomas, S.; *Compos. Interf.* **2002**, 9(4), 335.
126. Cassu, S.N.; Felisberti, M.I.; *Quim. Nova* **2005**, 28(2), 255.
127. Joseph, P.V.; Joseph, K.; Thomas, S.; Pilla, C.K.S.; Prasad, V.S.; Groeninckx, S.M.; *Compos. Part A, Appl. Sci. Manufact.* **2003**, 34, 253.
128. Rana, A. K.; Mandal, B. C.; Mitra, R.; Jacobson, R.; Rowell, A.; Banerjee, N.; *J. of Appl. Polym. Sci.* **1998**, 69, 329.
129. Sumita, M.; Tsukihi, H.; Miyasaka, K.; Ishikawa, K.; *J. of Appl. Polym. Sci.* **1984**, 29, 1523.
130. Wielage, B.; Lampke, Th.; Utschick, H.; Soergel, F.; *J. of Mat. Proces. Techn.* **2003**, 139, 140.
131. Kim, Jin-tae; Oh, Taeg-su; Lee, Dong-ho; *Polym. Internat.* **2003**, 52, 1110.
132. Kaushik, A.; Singh, M.; Verma, G.; *Carbohydr. Polym.* **2010**, 82, 337.
133. Bahar, E.; Ucar, N.; Onen, A.; Wang, Y.; Oksüz, M.; Ayaz, O.; Ucar, M.; Demir, A.; *J. of Appl. Polym. Sci.* **2011**, DOI: 10.1002.
134. Nuñez, A. J.; Kenny, J. M.; Reboredo, M. M.; Aranguren, M. I.; Marcovich, N. E.; *Polym. Eng. and Sci.* **2002**, 42, 4.
135. Nagasawa, S.; Fujimori, A.; Masuko, T.; Iguchi, M.; *Polymer* **2005**, 46, 5241.
136. Xu, T.; Lei, H.; Xie, C.S.; *Materials Design* **2003**, 24, 227.
137. Challa, G.; *Polymer Chemistry: An Introduction*; Ellis Horwood: New York, **1993**.

ANEXO I

ESPALHAMENTO DE LUZ

No espalhamento estático, a razão de despolarização (ρ_V) é definida como a razão entre a intensidade de luz espalhada despolarizada (I_{VH}) e a intensidade da luz espalhada polarizada (I_{VV}). Os *whiskers* despolarizam a luz fortemente devido a sua anisotropia e apresentam alta razão de despolarização em comparação ao vírus mosaico do tabaco (TMV) [107].

O espalhamento de luz dinâmico (DLS) é capaz de medir as flutuações na intensidade de luz espalhada que decorrem de alterações locais do índice de refração da solução, como um resultado da difusão rotacional, difusão translacional e/ou relaxações internas das cadeias poliméricas. No espalhamento de luz dinâmico (DLS), a flutuação medida do sinal da luz espalhada é autocorrelacionada no tempo através da assim chamada *função de correlação da intensidade* ($g_2(t)$):

$$g_2(t) = \langle I(t)J(t+\tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T I(t)J(t+\tau) dt \quad (10)$$

Nesta equação, τ representa o tempo entre duas medidas de intensidade, sendo denominado de “delay time” ou tempo de retardo; $I(t)$ e $J(t)$ são sinais de intensidade de luz espalhada que dependem do tempo. A função de correlação de intensidade está relacionada com a função de correlação do campo elétrico ($g_1(t)$) pela relação de Siegert, [109] válida para soluções diluídas:

$$g_2(t) = 1 + \beta [g_1(t)]^2 \quad (11)$$

Sendo β um fator que depende da óptica do equipamento. O termo $[g_2(t) - 1]$ também é denominado de função de correlação reduzida da intensidade. Neste trabalho, para se obter a distribuição dos tempos de relaxação dos whiskers preparados, utilizou-se o programa REPES (Regularized Positive Exponential Sum Program), criado por J. Jakes.ⁱ, o qual consiste em um método não linear que realiza a operação de inversão da transformada de Laplace com ajuste direto à função de correlação da intensidade, $g_2(t)$, através da expressão:

$$g_2(t) - 1 = \beta \left[\int_0^\infty A(\tau) e^{(-t/\tau)} dt \right]^2$$

Onde $A(\tau)$ é a distribuição de tempos de relaxação.

ANEXO II.

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS MATERIAIS COMPÓSITOS

Atendendo ao fato de que a análise das propriedades mecânicas dos materiais compósitos constitui uma ferramenta fundamental na avaliação do desempenho dos materiais e representa, obviamente, um dos objetivos deste trabalho, será feita uma breve revisão de conceitos gerais relativos aos ensaios dinâmicos mecânico (DMA).

3.1.1 Conceitos gerais para ensaios dinâmicos- mecânicos (DMA)

As propriedades mecânicas definem o comportamento de um material quando sujeito a forças de natureza mecânica, determinando a sua capacidade de transmitir e resistir às forças que lhes são aplicados até a sua fratura. Os materiais poliméricos apresentam comportamento viscoelástico, visto que apresentam propriedades dos líquidos viscosos e dos sólidos elásticos. Os materiais elásticos têm a capacidade de armazenar energia mecânica sem dissipação de energia, enquanto que os líquidos ou fluídos viscosos dissipam energia, não podendo armazená-la [126].

Para um sólido perfeitamente elástico ou Hookiano a deformação é proporcional à tensão aplicada e vice-versa, segundo a Lei de Hooke. Um material viscoso ideal obedece à Lei de Newton, que estabelece que a tensão e a taxa de cisalhamento estão relacionadas através de uma característica intrínseca que é a viscosidade. Materiais poliméricos apresentam comportamento mecânico intermediário ao elástico e ao viscoso.

Diversos parâmetros podem ser obtidos através dos testes de DMA, nomeadamente o módulo elástico E' , que representa uma medida de elasticidade do material e o módulo viscoso E'' , que constitui uma medida da energia dissipada na forma de calor durante a deformação. Outro parâmetro designado por tangente de perda ($\tan \delta$), traduz a razão entre o módulo viscoso E'' e elástico E' . A tangente de perda ($\tan \delta$) constitui uma medida do amortecimento de um material, sendo um indicador do desvio ao comportamento ideal (totalmente elástico).

Analisando os parâmetros acima referidos (E' , E'' e $\tan \delta$) em função da temperatura é possível estudar a mobilidade molecular dos polímeros e, portanto, as transições térmicas dos materiais poliméricos. Tendo em conta que a matriz polimérica utilizada neste trabalho possui

uma estrutura semi-cristalina pretende-se fazer uma breve revisão sobre os tipos de mobilidade que podem existir neste tipo de polímeros.

Na figura 13 está representado um gráfico do módulo elástico E' em função da temperatura, típico de um polímero semi-cristalino não reticulado.

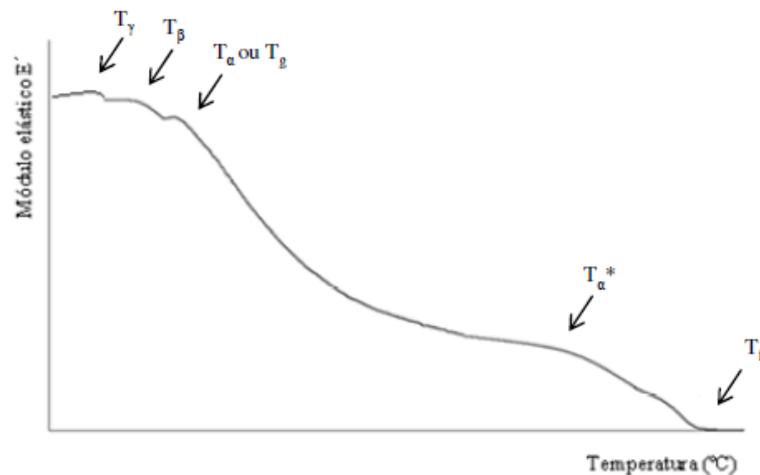


Figura 70. Módulo elástico E' em função da temperatura de um polímero semi-cristalino [137].

A dinâmica em polímeros semicristalinos envolve pelo menos três processos de relaxação, os processos α , β e γ . O processo de relaxação β é atribuído a movimentos localizados que podem resultar de rotações limitadas de grupos laterais, ou partes destes, capazes de ocorrer de modo independente da cadeia principal ou ainda, de movimentos locais limitados da cadeia principal. Esta relaxação é antecedida pela relaxação γ , de caráter ainda mais restrito.

O processo α , que se situa a temperaturas superiores, é atribuído a movimentos dos segmentos das cadeias sendo um fenômeno cooperativo, o que significa que determinado segmento se move em conjunto com a vizinhança. Deste modo, a relaxação α envolve simultaneamente interações intra e intermoleculares. Estes movimentos cooperativos dão origem à transição vítrea, descrita como sendo uma fase onde as cadeias poliméricas em regiões amorfas iniciam movimentos em larga escala, passando de um estado rígido para um estado plástico ou elastômero, enquanto que as regiões cristalinas permanecem intactas até a temperatura de fusão ser atingida.

A existência de estruturas cristalinas poderá fomentar o aparecimento de novos processos de relaxação onde intervêm movimentos no interior das regiões cristalinas ou processos de perda por mobilidade entre regiões cristalinas. Surge assim o processo de relaxação α^* , entre

a transição vítrea e a temperatura de fusão. Esta relaxação está relacionada com a existência de uma fase amorfa à superfície das regiões cristalinas com mobilidade muito reduzida (defeitos), também conhecidas por zonas amorfas rígidas. Denotar, que essa fase amorfa rígida não afeta a transição vítrea do polímero amorfo restante [126].

É importante ter em consideração que dificilmente se encontra uma temperatura de transição vítrea bem definida, ocorrendo numa gama de temperatura. A temperatura de transição vítrea pode ser determinada de diversas formas, nomeadamente através dos picos representados em gráficos do módulo elástico E' , do módulo viscoso E'' e da tangente de perda $\tan \delta$, em função da temperatura. Porém, é necessário ter sempre presente que, geralmente, os valores obtidos por estes métodos podem diferir entre si. Neste trabalho, a análise de temperatura de transição vítrea foi realizada com base no gráfico módulo viscoso E'' , por apresentar valores aproximados aos obtidos no gráfico módulo elástico E' versus temperatura.