

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

NANOCOMPÓSITO DE ACETATO DE CELULOSE REFORÇADO COM
WHISKERS EXTRAÍDOS DA MACRÓFITA *Typha domingensis*

Natália Reigota César

Sorocaba-SP

2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

NANOCOMPÓSITO DE ACETATO DE CELULOSE REFORÇADO COM
WHISKERS* EXTRAÍDOS DA MACRÓFITA *Typha domingensis

Natália Reigota César

Dissertação de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais como requisito parcial à obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS.

Orientador: Prof. Dr. Vagner Roberto Botaro

Co-orientador: Prof. Dr. Aparecido Junior de Menezes

Agência Financiadora: CAPES (Programa de bolsas CAPES – REUNI)

Sorocaba-SP

2013

C421n César, Natália Reigota
Nanocompósito de acetato de celulose reforçado com *whiskers*
extraídos da macrófita *Typha domingensis* / Natália Reigota César. –
– Sorocaba, 2013.
174 f. : il. (color.) ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de São Carlos,
Campus Sorocaba, 2013
Orientador: Vagner Roberto Botaro

Banca examinadora: Daniel Pasquini; Walter R.
Waldman
Bibliografia

1. Nanocompósitos. 2. Acetato de celulose. 3. Whiskers. I. Título.
II. Sorocaba - Universidade Federal de São Carlos.

CDD 620.1

FOLHA DE APROVAÇÃO

NATÁLIA REIGOTA CÉSAR

**"NANOCOMPÓSITO DE ACETATO DE CELULOSE REFORÇADO COM
WHISKERS EXTRAÍDOS DA MACRÓFITA THYPHA DOMINGENSIS"**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM, para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais. Área de concentração Materiais Funcionais e Polímeros de Fontes Renováveis, da Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba, 19 de fevereiro de 2013.

Orientador(a)



Prof (a). Dr.(a) Vagner Roberto Botaro
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)



Prof (a). Dr. (a) Walter Ruggeri Waldman
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)



Prof (a). Dr.(a) Daniel Pasquini
UFU – Universidade Federal de Uberlândia

Dedico este trabalho

Aos meus pais, So e Mau, por acreditarem em mim!!

Ao meu irmão, Rô, por todo carinho e ajuda ao longo deste período!!

Aos meus bons e melhores, “novos” e “antigos” amigos!!

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Química pela UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO – UNIFESP *campus* DIADEMA (2010).

Agradecimentos

A Deus, Nossa Senhora Aparecida, a todos os Anjos e Santos por me iluminarem todas as vezes que mais precisei e pedi ajuda.

Aos meus pais, So e Mau, pela paciência, amor, apoio, ajuda, por sempre me incentivarem e torcerem por mim. Ao Ro, por todas as vezes que falou: “Você consegue”... Muito Obrigada!!! A minha avó e ao meu tio Sergio pelo carinho e apoio.

Aos meus queridos amigos da UNIFESP (Lá, Ná, Ju, Mi, Van), da UFSCar (Andressa, Paty, Ari, Fran, Carol, Cris, Kely, Ricardo e Tiago) e a Maia. Vocês fizeram “isso” dar certo, obrigada pelas risadas, alegrias, por sempre falarem: “vai dar certo”, pelas inúmeras vezes que me deram a mão e seguiram em frente comigo, por sempre torcerem por mim... enfim, obrigada pela Amizade!!!

As alunas de mestrado da UFSCar que defenderam antes (Paty, Drica e Tamires), obrigada pela ajuda, ensinamentos, amizade...

Aos alunos de IC da UFSCar (Ju, Eduardo, Ná, Bruna, Victor, Ana Paula, Letícia e Natali) pelas risadas, conversas, amizade.

Ao meu orientador Prof. Dr. Vagner Botaro, por me aceitar como sua aluna, por me “apresentar” a um projeto de pesquisa que eu adorei realizar; pelos conhecimentos transmitidos, pelo exemplo...Muito Obrigada!!!

Ao meu Co-Orientador Prof. Dr. Aparecido Junior de Menezes, por ter me orientado, pela paciência, por sempre ter me ajudado esclarecendo dúvidas, me ensinando o certo...enfim, pelo excelente exemplo de Professor e Pessoa que você foi e sempre será pra mim...Muito Obrigada por Tudo!!!

Ao Professor Francisco por ter me ajudado todas as vezes que eu pedi, pelos conselhos...Muito Obrigada!! Aos Professores Totó, Fábio Yamaji, Jane e Marystela por viabilizarem o uso dos equipamentos para que eu pudesse realizar meu projeto.

Aos Professores Walter e Alessandra Lucas pela imensa ajuda na minha qualificação e pela amizade.

Aos meus Professores da UNIFESP, Lucildes, Heron e Aline, por terem me ajudado no mestrado, Muito Obrigada!!!

*Ao Marcelo Assumpção pelas imagens de AFM.
A Alessandra Roz pelos ensinamentos de DMTA transmitidos, muito obrigada!*

Aos técnicos dos laboratórios, Monica, Flávio, Ju, Lucas e Lúcio. Em especial a Monica, boa parte do meu projeto não teria sido realizado sem a sua compreensão. Obrigada!!

ACapes e FAPESP pelo apoio financeiro.

O sonho

*Sonhe com aquilo que você quer ser,
porque você possui apenas uma vida
e nela só se tem uma chance
de fazer aquilo que quer.*

*Tenha felicidade bastante para fazê-la doce.
Dificuldades para fazê-la forte.
Tristeza para fazê-la humana.
E esperança suficiente para fazê-la feliz.*

*As pessoas mais felizes não tem as melhores coisas.
Elas sabem fazer o melhor das oportunidades
que aparecem em seus caminhos.*

*A felicidade aparece para aqueles que choram.
Para aqueles que se machucam
Para aqueles que buscam e tentam sempre.
E para aqueles que reconhecem
a importância das pessoas que passaram por suas vidas.*

Clarice Lispector

RESUMO

César, N.R. **Nanocompósito de acetato de celulose reforçado com whiskers extraídos da macrófita *Typha domingensis***. 2013. 174 p. (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2013.

Compósito é um material constituído basicamente por duas fases; a matriz a que é contínua e envolve a outra fase, que é denominada fase dispersa ou fase reforço. Nanocompósitos são obtidos pela incorporação de agente de reforço de tamanho nanométrico em matrizes de diversas origens. As propriedades destes materiais dependem dos *whiskers*, da matriz polimérica e da interação na interface. O interesse por nanocristais de celulose tem crescido devido às características mecânicas excepcionais destes materiais, dos benefícios ambientais e do baixo custo. A maior dificuldade em produzi-los é decorrente da falta de compatibilidade com as matrizes poliméricas; pois as matrizes, geralmente, apresentam caráter hidrofóbico em oposição ao caráter hidrofílico dos *whiskers*; com a baixa interação na região da interface as propriedades do material são afetadas negativamente. Dentre as matrizes poliméricas existentes encontra-se o acetato de celulose que é um polímero derivado da celulose. Para a utilização dos *whiskers* em matriz de acetato de celulose, uma mudança superficial nos nanocristais de celulose utilizando Dianidrido benzofenona tetracarboxílico ou 3,3',4,4' (BTDA) foi realizada. O objetivo principal deste trabalho foi preparar e caracterizar nanocompósitos constituídos de acetato de celulose reforçados com *whiskers* (com e sem modificação química de superfície). Foi possível caracterizar química, térmica e morfologicamente as fibras (jovem e senescente) brutas e branqueadas da macrófita *Typha domingensis*, assim como os *whiskers* que foram extraídos das partes centrais (jovem e senescente) desta macrófita, e também foi possível caracterizar os filmes de acetato de celulose (matriz) e os nanocompósitos reforçados com os *whiskers* (com e sem modificação química de superfície). Dentre todos os filmes preparados, este projeto permitiu selecionar o que apresentou melhor propriedade mecânica que foi o nanocompósito 1,1% - *whiskers* (senescente) com modificação superficial e ultrassom, sua resistência a tração apresentou uma melhoria de 66,26% se comparado ao filme de acetato de celulose.

Palavras-chave: Nanocompósito. *Whiskers*. Acetato de celulose.

ABSTRACT

César, N. R. **Nanocomposites of cellulose acetate reinforced with whiskers extracted of macrophyte *Typha domingensis***. 2013. 174 p. (Master of Materials Science) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2013.

Composite is a material composed mainly of two phases, the matrix which is continuous and surrounds the other phase, which is called the dispersed phase or stage reinforcement. Nanocomposites are obtained by incorporating reinforcing agent in nanosize in matrices of various origins. The properties of these materials depend on the whiskers, the polymer matrix and the interaction at the interface. Interest in cellulose nanocrystals has grown due to exceptional mechanical characteristics of these materials, the environmental benefits and the low cost. The greatest difficulty in producing them is due to the lack of compatibility with polymer matrices, because the matrices typically exhibit hydrophobic character as opposed to the hydrophilic character of the whiskers, with low interaction in the region of the interface material properties are negatively affected. Among the existing polymer matrix is cellulose acetate polymer which is a cellulose derivative. For the use of whiskers in a matrix of ethyl cellulose, a change in the nanocrystal surface of cellulose using Dianidrido benzofenona tetracarboxílico ou 3,3',4,4' (BTDA) was performed. The main objective of this work was to prepare and characterize nanocomposites consisting of cellulose acetate reinforced with whiskers (with and without chemical modification of the surface). It was possible to characterize chemical, thermal and morphologically fibers (young and senescent) of crude and bleached macrophyte *Typha domingensis*, like whiskers that were extracted from the central parts (young and senescent) of this macrophyte, and it was also possible to characterize acetate films cellulose (mother) and nanocomposites reinforced with whiskers (with and without surface modification). Of all the films prepared, this project allowed select the best property that had mechanics that the nanocomposite was 1.1% - whiskers (senescent) with surface modification and ultrasound, its tensile strength showed an improvement of 66.26% compared to cellulose acetate film.

Keywords: Nanocomposites. Whiskers. Cellulose Acetate.

SUMÁRIO

RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
LISTA DE TABELAS	xix
LISTA DE FIGURAS	xxiii
LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS	xxvii
1. INTRODUÇÃO	29
1.1. Objetivos	31
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	33
2.1. Nanocompósito de Matriz Polimérica	33
2.1.1. Propriedades Mecânicas dos Nanocompósitos	35
2.1.1.1. Análise Térmica Dinâmico-Mecânica	37
2.2. Fibras Lignocelulósicas	39
2.2.1.1. Celulose	41
2.2.1.2. Lignina	45
2.2.1.3. Hemicelulose	46
2.2.1.4. Pectinas, Proteínas, Cutina, Suberina, Ceras e Minerais	48
2.2.2. Transferência de carga da matriz para o reforço	50
2.2.3. Whiskers	52
2.2.4. <i>Typha domingensis</i>	55
2.3. Matriz	57
2.3.1. Acetato de Celulose	57
2.4. Interação na Interface	59
2.4.1. Modificação Química de Superfície dos <i>Whiskers</i>	61
2.4.1.1. Mercerização	62
2.4.1.2. Esterificação	63
3. MATERIAIS E MÉTODOS	65
3.1. Fibras (Reforço)	65
3.1.1. Coleta das Folhas da Macrófita <i>Typha domingensis</i>	65
3.1.1.1. Pré-tratamento das Fibras	66
3.1.1.2. Caracterização Química das Partes Centrais, Jovem e Senescente, da <i>Typha domingensis</i>	66
3.1.1.2.1. Determinação do Teor de Cinzas	67
3.1.1.2.2. Determinação do Teor de Extrativos Solúveis em Água	67
3.1.1.2.3. Determinação do Teor de Extrativos Solúveis em Etanol/Ciclohexano	68
3.1.1.2.4. Determinação do Teor de Lignina Klason Insolúvel	69
3.1.1.2.5. Determinação do Teor de Lignina Klason Solúvel	69
3.1.1.2.6. Determinação do Teor de α - celulose	70

3.1.1.2.7.	Determinação do Teor de Holocelulose.....	71
3.1.1.2.8.	Determinação do Teor de Hemicelulose.....	72
3.1.2.	Extração dos <i>Whiskers</i>	72
3.1.2.1.	Branqueamento das Fibras da <i>Typha domingensis</i>	72
3.1.2.2.	Tratamento Alcalino (Mercerização).....	73
3.1.2.3.	Hidrólise Ácida - Extração dos <i>Whiskers</i>	73
3.1.2.4.	Diálise.....	74
3.1.2.5.	Modificação Química de Superfície dos <i>Whiskers</i> (Senescente) com BTDA (Dianidrido Benzofenona Tetracarboxílico ou Dianidrido 3,3',4,4' – benzofenonetetracarboxílico 96%)	74
3.2.	Acetato de Celulose (Matriz)	75
3.2.1.	Purificação do Acetato de Celulose.....	75
3.2.2.	Determinação do Grau de Substituição (GS) do Acetato de Celulose	75
3.3.	Preparação dos Filmes pela Técnica de <i>Casting</i>	77
3.3.1.	Preparação dos Filmes de Acetato de Celulose 2%	77
3.3.2.	Preparação dos Nanocompósitos – <i>Whiskers</i> não modificados quimicamente	77
3.3.3.	Preparação dos Nanocompósitos – <i>Whiskers</i> com Modificação Química de superfície	79
3.4.	Métodos de Caracterização das Fibras, dos <i>Whiskers</i> , do Filme de Acetato de Celulose e dos Nanocompósitos.....	79
3.4.1.	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	79
3.4.2.	Termogravimetria (TG).....	80
3.4.3.	Análises de Difração de Raios – X (DRX)	80
3.4.4.	Ensaio Mecânicos	81
3.4.4.1.	Ensaio de Tração.....	81
3.4.4.2.	Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA).....	81
3.4.5.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	81
3.4.6.	Microscopia de Força Atômica (AFM)	82
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	83
4.1.	Fase Reforço.....	83
4.1.1.	<i>Typha domingensis</i>	83
4.1.1.1.	Caracterização Química.....	83
4.1.1.2.	Análise Morfológica.....	88
4.1.1.3.	Análise de Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	90
4.1.1.4.	Termogravimetria (TG).....	93
4.1.1.5.	Difração de Raios – X	98
4.1.2.	<i>Whiskers</i> Extraídos das Partes Centrais Jovem e Senescente	99
4.1.2.1.	Análise Morfológica.....	102
4.1.2.2.	Análise de Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	107
4.1.2.3.	Termogravimetria (TG).....	109

4.1.2.4. Difração de Raios-X.....	112
4.2. Fase Matriz	114
4.2.1. Acetato de Celulose.....	114
4.2.1.1. Grau de Substituição (GS).....	114
4.2.1.2. Análise de Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	114
4.2.1.3. Termogravimetria (TG)	116
4.2.1.4. Difração de Raios-X.....	117
4.2.1.5. Resistência a Tração	118
4.2.1.6. Ensaio de DMTA.....	120
4.3. Nanocompósito – <i>Whiskers</i> Sem Modificação Superficial	121
4.3.1. Nanocompósito – Sem Ultrassom	121
4.3.2. Nanocompósito – Com Ultrassom	131
4.3.3. Nanocompósito – Com Ultrassom e Álcool.....	140
4.3.4. Nanocompósito 0,43% - <i>Whiskers</i> (Senescente).....	146
4.4. Nanocompósito – <i>Whiskers</i> (Senescente) Com Modificação Superficial.....	156
5. CONCLUSÕES	163
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	165

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Caracterização química da <i>Typha domingensis</i>	83
Tabela 2: Resultados do teste t-combinado das amostras, jovem e senescente. O símbolo (+) significa que há diferença e (-) que não há diferença significativa.	84
Tabela 3: Caracterização química da <i>Typha domingensis</i> comparada com a literatura	87
Tabela 4: Composição química de algumas fibras lignocelulósicas.....	87
Tabela 5: Bandas características observadas nos espectros de FTIR (GURGEL, 2007; REN e SUN, 2010; PENG et al., 2010; SILVERSTEIN et al., 2006; ALMEIDA, 2009)	91
Tabela 6: Bandas características de lignina das amostras jovem e senescente e os respectivos valores das reduções de área após o branqueamento.	93
Tabela 7: Valores de temperatura inicial (T_i), temperatura final (T_f), temperatura do pico (T_{pico}) e a porcentagem de perda de massa de cada evento (I, II, III e IV).	95
Tabela 8: Valores de teores de cinzas determinados pela TG.....	97
Tabela 9: Índice de cristalinidade das fibras jovem e senescente, antes e após o branqueamento.	99
Tabela 10: Distribuição do comprimento.....	104
Tabela 11: Distribuição do diâmetro.....	105
Tabela 12: Distribuição da razão de aspecto	106
Tabela 13: Bandas características observadas nos espectros de FTIR (GURGEL, 2007; REN e SUN, 2010; PENG et al., 2010; SILVERSTEIN et al., 2006; ALMEIDA, 2009)	108
Tabela 14: Valores de temperatura inicial (T_i), temperatura final (T_f), temperatura do pico (T_{pico}) e a porcentagem de perda de massa de cada evento (I, II e III).....	110
Tabela 15: Temperaturas iniciais (T_i), temperaturas finais (T_f) e temperatura de pico (T_{pico}) do segundo evento.	111

Tabela 16: Índice de cristalinidade dos <i>whiskers</i> jovem e senescente.....	113
Tabela 17: Grau de substituição obtido para o AC	114
Tabela 18: Bandas características observadas nos espectros de FTIR (MEIRELES, 2007; SOUSA et al., 2010; YANG, 1999)	115
Tabela 19: Valores de temperatura inicial (T_i), temperatura final (T_f), temperatura do pico (T_{pico}) e a porcentagem de perda de massa dos eventos I e II	117
Tabela 20: Temperaturas de transição vítrea (T_g) e módulos de armazenamento (E') para o AC e os nanocompósitos – <i>whiskers</i> (senescente). Os valores de E' foram obtidos na temperatura de aproximadamente 200°C e a T_g como sendo o pico do $\tan\delta$	125
Tabela 21: Bandas características observadas nos espectros de FTIR (GURGEL, 2007; REN e SUN, 2010; PENG et al., 2010; SILVERSTEIN et al., 2006; MEIRELES, 2007; SOUSA et al., 2010; YANG, 1999)	127
Tabela 22: Valores de temperatura inicial (T_i), temperatura final (T_f), temperatura do pico (T_{pico}) e a porcentagem de perda de massa dos eventos I, II e III	130
Tabela 23: Temperaturas de transição vítrea (T_g) e módulos de armazenamento (E') para o AC e os nanocompósitos – <i>whiskers</i> (senescente) com ultrassom. Os valores de E' foram obtidos na temperatura de aproximadamente 200°C e a T_g como sendo o pico do $\tan\delta$	135
Tabela 24: Valores de temperatura inicial (T_i), temperatura final (T_f), temperatura do pico (T_{pico}) e a porcentagem de perda de massa dos eventos I, II e III	139
Tabela 25: Temperaturas de transição vítrea (T_g) e módulos de armazenamento (E') para o AC e os nanocompósitos – <i>whiskers</i> (senescente) com álcool e ultrassom. Os valores de E' foram obtidos na temperatura de aproximadamente 200°C e a T_g como sendo o pico do $\tan\delta$	144
Tabela 26: Temperaturas de transição vítrea (T_g) e módulos de armazenamento (E') para o AC e os nanocompósitos – <i>whiskers</i> (senescente). Os valores de E' foram obtidos na temperatura de aproximadamente 200°C e a T_g como sendo o pico do $\tan\delta$	149
Tabela 27: Índice de cristalinidade dos nanocompósitos 0,43% e do AC	151
Tabela 28: Valores de temperatura inicial (T_i), temperatura final (T_f), temperatura do pico (T_{pico}) e a porcentagem de perda de massa dos eventos I, II e III	154

Tabela 29: Bandas características do BTDA e dos *whiskers* som e sem modificação (GURGEL, 2007; REN e SUN, 2010; PENG et al., 2010; SILVERSTEIN et al., 2006; OLIVEIRA 2008; DANTAS e BOTARO, 2012; BOTARO et al., 2010; BOTARO et al., 2011) 157

Tabela 30: Aumento dos valores de tensão máxima comparado ao filme de AC.
..... 160

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura da fibra lignocelulósica, o MEV é de uma fibra de eucalipto. (A) Divisões das paredes celulares do vegetal, (B) “Compósito” e (C) Mero da celulose.....	41
Figura 2: Celobiose, unidade repetitiva (mero) da celulose.	42
Figura 3: Estrutura da microfibrila (A) e, representação das ligações de hidrogênio intra e intermolecular (B).	43
Figura 4: Estrutura cristalina da celulose I β , (A) vista oblíqua e (B) vista ao longo da relação axial <i>c</i>	44
Figura 5: Precursores básicos da lignina.	45
Figura 6: Modelo estrutural da lignina presente na palha do trigo.....	46
Figura 7: Precursores das hemiceluloses.	47
Figura 8: Modelo da parede celular primária.....	49
Figura 9: Representação esquemática de compósitos reforçados com fibras caóticas, alinhamentos descontínuos e orientados aleatoriamente (A); contínuo e alinhado (B); alinhado e descontínuo (C); alinhado e bidirecional em relação à matriz (D).	51
Figura 10: Hidrólise ácida (A) e, imagem de AFM dos <i>whiskers</i> de algodão, extraídos por hidrólise (B).	53
Figura 11: <i>Typha domingensis</i> . Imagem tirada no local da coleta, dia 26 de maio de 2011 na região de Sorocaba, SP - Brasil.	56
Figura 12: Estruturas químicas dos acetatos de celulose (A) GS = 2 e, (B) GS = 2,5.	58
Figura 13: Diagrama esquemático ilustrando o conceito de interface e interfase em (nano)compósitos.....	60
Figura 14: Projeção antiparalela das cadeias celulose de sódio I no plano <i>a-b</i> e direção [001].	62
Figura 15: Célula unitária da celulose I β e celulose II (A) e, projeção das cadeias de celulose II na direção [001] sobre o plano <i>a-b</i> (B).	63
Figura 16: Estrutura do dianidrido BTDA (A) e produto da reação de esterificação dos <i>whiskers</i> com BTDA e o AC (B).	64

Figura 17: Folha jovem e senescente da <i>Typha domingensis</i> (A), subdivisão das folhas em parte superior, central e inferior (B).....	66
Figura 18: Micrografia por MEV da superfície da fibra natural jovem (A) e senescente (C), branqueada (jovem) (B), e branqueada (senescente) (D).	88
Figura 19: Espectros de FTIR da amostra jovem antes e após branqueamento.	90
Figura 20: Espectros de FTIR da amostra senescentes antes e após branqueamento.	91
Figura 21: Curvas TG das amostras branqueadas e natural, correspondente as partes centrais jovem e senescente da <i>Typha domingensis</i> . Razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sob fluxo de atmosfera de nitrogênio $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (A), -DTG (B).	94
Figura 22: Difratogramas de raios-X das fibras naturais e branqueadas.....	98
Figura 23: Imagens das fibras da <i>Typha domingensis</i> , parte central jovem e senescente, após tratamento de branqueamento (A) e (C) e, após a mercerização (B) e (D).	101
Figura 24: Imagens de AFM dos <i>whiskers</i> extraídos da parte central jovem (A) Altura ($10.0\mu\text{m} \times 10.0\mu\text{m} \times 40\text{nm}$) e (B) amplitude ($10.0\mu\text{m} \times 10.0\mu\text{m} \times 0.7\text{V}$).	102
Figura 25: Imagens de AFM dos <i>whiskers</i> extraídos da parte central senescente (A) Altura ($10.0\mu\text{m} \times 10.0\mu\text{m} \times 40\text{nm}$) e (B) amplitude ($10.0\mu\text{m} \times 10.0\mu\text{m} \times 0.7\text{V}$).	103
Figura 26: Histograma com a distribuição do comprimento.....	104
Figura 27: Histograma com a distribuição do diâmetro.	105
Figura 28: Histograma das razões de aspecto.	106
Figura 29: Espectro de FTIR dos <i>whiskers</i> (jovem e senescente).....	107
Figura 30: Curvas de TG das amostras dos <i>whiskers</i> (jovem e senescente). Razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sob fluxo de atmosfera de nitrogênio $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (A), -DTG (B).	109
Figura 31: Difratogramas de Raios-X.	112
Figura 32: Espectro de FTIR do AC.	115
Figura 33: Curva de TG e -DTG do acetato de celulose. Razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sob fluxo de atmosfera de nitrogênio $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (A), -DTG (B)...	116
Figura 34: Difratograma de Raios-X.	118

Figura 35: Gráfico de ensaio de tração (tensão x deformação).	119
Figura 36: Curvas de DMTA (frequência 1Hz, pré-carga de 0,15N, razão de aquecimento 3°C.min ⁻¹	120
Figura 37: Histogramas de ensaio de tração: tensão x [<i>whiskers</i>] (A) e deformação x [<i>whiskers</i>] (B).....	121
Figura 38: Gráficos de dispersão [<i>whiskers</i>] x tensão: (A) <i>whiskers</i> (Jovem) e, (B) <i>whiskers</i> (Senescente).	123
Figura 39: Curvas de módulo de armazenamento (E').....	124
Figura 40: Difratoograma de raios-X.	126
Figura 41: Espectros de FTIR dos nanocompósitos.	127
Figura 42: Curvas de TG dos nanocompósitos e do acetato de celulose. Razão de aquecimento 10°C.min ⁻¹ sob fluxo de atmosfera de nitrogênio 50 mL.min ⁻¹ (A),-DTG (B).....	129
Figura 43: Gráficos de dispersão: (A) [<i>whiskers</i>] x tensão (Senescente) e, (B) deformação x [<i>whiskers</i>].	132
Figura 44: Gráfico de dispersão tensão x [<i>whiskers</i>].....	134
Figura 45: Curvas de módulo de armazenamento (E').....	135
Figura 46: Espectro de FTIR do nanocompósito 0,51% - <i>whiskers</i> (senescente) com ultrasom.....	137
Figura 47: Curvas de TG dos nanocompósitos e do acetato de celulose. Razão de aquecimento 10°C.min ⁻¹ sob fluxo de atmosfera de nitrogênio 50 mL.min ⁻¹ (A),-DTG (B).....	138
Figura 48: Gráfico de dispersão de ensaio de tração: nanocompósito 0,51% - <i>whiskers</i> (senescente).	141
Figura 49: Gráfico de dispersão de ensaio de tração dos nanocompósito - <i>whiskers</i> (senescente) com álcool cetílico e ultrasom.....	142
Figura 50: Histograma: tensão x [<i>whiskers</i>].	143
Figura 51: Curvas de módulo de armazenamento (E').....	144
Figura 52: Espectro de FTIR.	145
Figura 53: Imagens de AFM - Altura (5 µm x 5 µm): (A) filme de acetato de celulose, (B) nanocompósito – sem ultrasom, (C) nanocompósito – com ultrasom e (D) nanocompósito – com ultrasom e álcool cetílico.	146

Figura 54: Histograma de ensaio de tração.....	148
Figura 55: Curvas de módulo de armazenamento (E').	149
Figura 56: Difratoformas de Raios-X do filme AC e dos nanocompósitos 0,43%.	150
Figura 57: Espectro de FTIR.	152
Figura 58: Curvas de TG dos nanocompósitos 0,43% e do acetato de celulose. Razão de aquecimento 10°C.min ⁻¹ sob fluxo de atmosfera de nitrogênio 50 mL.min ⁻¹ (A),-DTG (B).	153
Figura 59: Espectro de FTIR: BTDA (A), e <i>whiskers</i> (senescente) com e sem modificação superficial (B).....	156
Figura 60: Gráfico de dispersão (tensão x deformação).....	159
Figura 61: Histograma dos nanocompósitos que apresentaram melhor desempenho quanto à resistência a tração.	160
Figura 62: Histogramas de ensaios de tração: tensão x [<i>whiskers</i>] (A) e deformação x [<i>whiskers</i>] (B).	161

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS

α	Alfa
AC	Acetato de celulose
AFM	Microscopia de Força Atômica (<i>Atomic Force Microscopy</i>)
β	Beta
b	Expoente crítico de percolação
BTDA	Dianidrido benzofenona tetracarboxílico ou 3,3',4,4' – dianidrido benzofenonetetracarboxílico 96%
d	Diâmetro da fibra
δ	Deformação
DMTA	Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (<i>Dynamic Mechanical Thermal Analysis</i>)
DRX	Difração de Raio-x
DTG	Termogravimetria derivada (<i>Derivative Thermogravimetry</i>)
E'	Módulo de armazenamento
E''	Módulo de perda ou dissipação viscosa
E _c	Módulo de elasticidade ou módulo de Young
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
γ	Estiramento
GA	Grupos acetila
GP	Grau de polimerização
GS	Grau de substituição
I _{am}	Intensidade de difração a 18° (2 θ)
I _c	Índice de cristalinidade
I ₀₀₂	Intensidade no máximo de difração
L	Comprimento
l	Comprimento da fibra
l_c	Comprimento crítico das fibras
L/d	Razão de aspecto
MEV	Microscopia eletrônica de Varredura (<i>Scanning Electron Microscope</i>)
n	Número amostral
ν	Comprimento de onda
ν_{Rc}	Limiar de percolação
Ψ	Fração volumétrica crítico
R	Índice da fase rígida
S	Índice da fase mole
S	Solventes
sp	Espécie

σ_f	Limite de resistência à tração
T	Cisalhamento da matriz
T_f	Temperatura final
T_g	Transição vítrea
TG	Termogravimetria (<i>Thermogravimetry</i>)
T_i	Temperatura inicial
T_{pico}	Temperatura do pico

1. INTRODUÇÃO

Compósito é um material constituído basicamente por duas fases; a matriz que é contínua e envolve a outra fase, que é denominada fase dispersa ou fase reforço. A matriz e o reforço são quimicamente diferentes e são separadas por uma interface distinta (CALLISTER, 2008). Este material multifásico é heterogêneo e apresenta propriedades de ambas as fases, estas propriedades dependem da quantidade relativa e da geometria da fase de reforço, levando-se em consideração o tamanho e a forma (HILLIG, 1976). Devido à combinação de fases os compósitos apresentam propriedades superiores a dos componentes individuais, atuando com sinergia (ASKELAND e PHULÉ, 2008).

Estes materiais são classificados em três grupos principais: os compósitos reforçados com partículas, os compósitos reforçados com fibras e os compósitos estruturais. A fase matriz do compósito pode ser constituída de metal, cerâmica ou polímero (CALLISTER, 2008).

Os compósitos mais importantes do ponto de vista tecnológico são aqueles onde a fase dispersa está na forma de fibra. Estes materiais apresentam altos valores de resistência e/ou rigidez, resultando em compósitos com resistência a tração e módulo de elasticidade elevados, se comparado com compósitos reforçados com outros tipos de materiais, como partículas por exemplo (CALLISTER, 2008).

Os nanocompósitos são definidos como materiais híbridos em que pelo menos um dos componentes tem dimensões nanométricas. Assim como nos compósitos tradicionais, um dos componentes é a matriz, na qual o segundo material, o reforço, se encontra disperso. Os nanocompósitos apresentam propriedades distintas dos compósitos tradicionais (ESTEVEES et al., 2004). Estes materiais apresentam melhores propriedades mecânicas, elétricas, térmica, ópticas, menor densidade, e menor permeabilidade a gases se comparados com os compósitos tradicionais (GUIMARÃES, 2008).

Algumas aplicações dos nanocompósitos incluem catálise, optoeletrônica, dispositivos magnéticos, tintas e revestimentos e, como materiais retardantes de chama (ESTEVEES et al., 2004).

Whiskers são monocristais que apresentam aspecto físico de finas hastes aciculares com dimensões nanométricas, possuindo razões comprimento-diâmetro, razão de aspecto, extremamente grandes. Estes nanocristais podem ser empregados como reforço em matrizes poliméricas, onde os nanocompósitos resultantes apresentam, geralmente, propriedades superiores em termos de estabilidade térmica e resistência mecânica, mesmo quando as nanofibras estão em baixa concentração (TEIXEIRA et al., 2010(a)).

Algumas vantagens em utilizar *whiskers* extraídos de fibras vegetais são que estes materiais provêm de recursos renováveis, apresentam boas propriedades mecânicas, baixa densidade e baixo custo (ESTEVES et al., 2004; SAMIR et al., 2005).

Dentre os materiais utilizados como matriz há os polímeros; o acetato de celulose (AC) é o polímero derivado da celulose de maior importância comercial, principalmente devido às suas propriedades tais como: i) polímero neutro, sem carga, que possibilita a formação de filmes transparentes, ii) apresenta baixo custo, resistência e brilho (CERQUEIRA et al., 2010; PULS et al., 2011; LIU e SUN, 2010), iii) fabricação relativamente fácil, iv) derivado de um material de fonte renovável (celulose) e v) não tóxico (MAHENDRAN et al., 2004).

Nos últimos anos com o aumento da crise energética mundial tem-se buscado desenvolver produtos com menor dependência dos combustíveis fósseis, produzindo (nano)compósitos que garantam a preservação ambiental (SIQUEIRA et al., 2009; ZHANG et al., 2005). Em busca de atingir um desenvolvimento sustentável estão sendo desenvolvidos novos materiais utilizando fibras naturais de origem vegetal ou *whiskers* extraídos destas fibras (SILVA et al., 2009).

Em praticamente todos os países crescem diversas espécies de plantas e estas são denominadas materiais lignocelulósicos. Algumas fontes de fibras crescem naturalmente, outras que possuem interesse econômico são cultivadas em atividade agrícola e há também as que são resíduos gerados, principalmente, pela agroindústria (SILVA et al., 2009).

A elevada disponibilidade de fibras lignocelulósicas no Brasil e a necessidade de uma fonte renovável para a produção de polímeros, e

(nano)compósitos permitem que novas pesquisas sejam realizadas. Nanocompósitos de matriz de acetato de celulose reforçados com *whiskers* modificados superficialmente não foram relatados. Este novo nanocompósito pode apresentar uma alternativa atraente para algumas aplicações, tais como seu uso em embalagens e sacolas, além de apresentar algumas vantagens, como à facilidade no processamento da matriz e da fibra, além do baixo custo das fibras.

1.1. Objetivos

Preparar nanocompósitos de acetato de celulose reforçados com *whiskers* com e sem modificações químicas em sua superfície.

Caracterização das fibras jovem e senescente da macrófita *Typha domingensis*, dos *whiskers*, do acetato de celulose e dos nanocompósitos.

Análises das propriedades mecânicas dos nanocompósitos utilizando o DMTA.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Nanocompósito de Matriz Polimérica

Os nanocompósitos são definidos como materiais híbridos em que pelo menos um dos componentes tem dimensões nanométricas. Assim como nos compósitos tradicionais, um dos componentes é a matriz, na qual o segundo material, o reforço, se encontra disperso (ESTEVES et al., 2004). Estes materiais apresentam melhores propriedades mecânicas, elétricas, térmica, ópticas, menor densidade, e menor permeabilidade a gases se comparados com os compósitos tradicionais (GUIMARÃES, 2008).

Alguns nanocompósitos são obtidos pela incorporação física de *whiskers* em matrizes poliméricas, podendo ser utilizado polímero sintético ou natural. As propriedades destes nanocompósitos dependem dos *whiskers*, da matriz polimérica e da interação entre ambos (SAMIR et al., 2005; SILVA et al., 2009).

Whiskers são monocristais que apresentam aspecto físico de finas hastes aciculares com dimensões nanométricas, possuindo razões comprimento-diâmetro, razão de aspecto, extremamente grande (TEIXEIRA et al., 2010 (a)). As fibras nanométricas, as quais possuem área superficial elevada, podem interagir de forma mais efetiva com a fase matriz na região da interface (fibra/matriz) se comparado com os compósitos que possuem reforço de dimensões micrométricas (SILVA et al., 2009).

Alguns dos nanocompósitos que ocorrem na natureza são os ossos, os dentes, as fibras lignocelulósicas, as conchas de alguns moluscos e o nacre (revestimento das pérolas) que consiste em lamelas nanométricas de aragonite (CaCO_3) dispersas em uma mistura de proteínas e polissacarídeos (ESTEVES et al., 2004).

Desde a década de 1990, há um aumento no uso de celulose microcristalina e *whiskers* devido a sua aplicabilidade como fase de reforço de matrizes poliméricas, que dentre outras vantagens destacam-se a grande área superficial e as propriedades mecânicas. O primeiro trabalho foi de Favier e

colaboradores de 1995, onde foi relatado a utilização de *whiskers* como fase reforço em polímero (poli(estireno-co-butil acrilato)), este trabalho foi um dos fatores que desencadeou o interesse pela utilização de nanocristais em matrizes poliméricas (SAMIR et al., 2005; HABIBI et al., 2010; SILVA et al., 2009).

As técnicas de processamento interferem nas propriedades finais dos nanocompósitos de celulose. As técnicas que são adotadas devem levar em consideração as propriedades intrínsecas dos *whiskers*, as suas características interfaciais (modificado ou não), a natureza da matriz polimérica (solubilidade, dispersibilidade e degradação), e as propriedades finais desejadas, tais como geometria, forma; a fim de se obter um nanocompósito homogêneo (HABIBI et al., 2010).

A utilização de matrizes hidrossolúveis facilita a formação dos nanocompósitos, uma vez que há a alta estabilidade da dispersão coloidal em meio aquoso. Também podem ser utilizados solventes orgânicos, meio hidrofóbico, mas é necessário o emprego de agentes dispersantes, como surfactantes, ou de nanocristais de celulose com superfície modificada, o que tornaria os *whiskers* mais hidrofóbicos. A utilização de nanocristais de celulose com superfícies quimicamente modificadas é mais comum do que o uso de surfactantes, este maior uso é decorrente da grande área superficial dos *whiskers* que exigiria uma elevada quantidade do agente dispersante, resultando em danos às propriedades mecânicas dos nanocompósitos formados (SAMIR et al., 2005; SILVA et al., 2009).

Uma das técnicas de preparo de material nanocompósito é a técnica de *casting*, que envolve a dispersão e ou a solubilização dos componentes em solução contendo o solvente adequado, em seguida ocorre à evaporação deste solvente, resultando na produção do filme do nanocompósito (HABIBI et al., 2010; SILVA et al., 2009, SAMIR et al., 2005; EICHHORN et al., 2010).

Os nanocompósitos podem ser aplicados em catálise, optoeletrônica, dispositivos magnéticos, tintas e revestimentos e, como materiais retardadores de chama (ESTEVES et al., 2004).

2.1.1. Propriedades Mecânicas dos Nanocompósitos

Três principais parâmetros podem afetar as propriedades mecânicas dos nanocompósitos, estes fatores são (SAMIR et al., 2005; HABIBI et al., 2010):

- A proporção geométrica (L/d , L é o comprimento e d o diâmetro) dos *whiskers*. Este fator, conhecido como razão de aspecto, é dependente da origem da celulose e das condições de extração dos *whiskers*;
- O método de processamento dos nanocompósitos;
- A estrutura da matriz e o resultado das competições das interações matriz/reforço e reforço/reforço. Em materiais nanocompósitos contendo *whiskers* a tendência é a de se formar interações do tipo reforço/reforço e quanto maior a afinidade entre os próprios *whiskers* menor o desempenho mecânico.

A percolação é um modelo estatístico geométrico que pode ser aplicado a qualquer material multifásico aleatório constituído por materiais que são capazes de se misturar. O objetivo da teoria estatística é a previsão do comportamento dos objetos que não estão completamente conectados. Variando o número de conexões, esta abordagem permite a transição de um local para o estado infinito de “comunicação” a ser descrito. O limiar de percolação é definido como a fração de volume crítico que separa esses dois estados (HABIBI et al., 2010; SAMIR et al., 2005).

Vários parâmetros, tais como interações entre partículas, orientação ou razão de aspecto podem modificar o valor do limiar de percolação. A utilização desta abordagem para descrever e prever o comportamento mecânico dos nanocompósitos reforçados com nanocristais de celulose sugere a formação de uma rede rígida de *whiskers* que deve ser responsável pelo efeito incomum de reforço observado à altas temperaturas (HABIBI et al., 2010; SAMIR et al., 2005).

Os *whiskers* possuem hidroxilas na superfície e estas interagem fortemente, apresentando uma tendência para a auto-associação formando as redes, assim formam-se arquiteturas de percolação que suportam a carga dentro da matriz polimérica. A formação destas redes rígidas facilita a

transferência de carga entre os *whiskers*, esta transferência ocorre através das ligações de hidrogênio e as interações de van der Waals (CAPADONA et al., 2009).

A modelagem da percolação consiste de três etapas (SAMIR et al., 2005):

Na primeira etapa realiza-se o cálculo do limiar de percolação. A fração de volume de nanocristais necessária para alcançar a percolação geométrica é calculada usando a teoria de percolação estatística para formas cilíndricas de partículas, levando-se em consideração a razão de aspecto dos nanocristais. A relação entre o limiar de percolação (v_{Rc}) e a razão de aspecto (L/d) dos nanocristais é apresentada na Equação 1:

$$v_{Rc} = \frac{0.7}{L/d} \quad (1)$$

O limiar de percolação elétrico geralmente é menor do que o geométrico; este fornece a rigidez mecânica. A presença de um caminho contínuo pode ser suficiente para fazer o sistema conduzir, porém não é suficiente para manter a rigidez de todo o sistema (SAMIR et al., 2005).

A segunda etapa consiste em estimar o módulo de percolação da rede de *whiskers*. O módulo é diferente se comparado com o do nanocristal individual. Módulo de percolação da rede depende da origem da celulose, do procedimento de extração e, da natureza das forças de interação entre os *whiskers*; podendo ser considerado como folhas de papel nas quais as forças das ligações de hidrogênio fornecem a base de sua rigidez. O módulo de elasticidade aparente de uma rede de nanocristais de celulose pode ser calculado por uma simulação finita de elementos 3-D. Os elementos ligados são considerados como vigas com rigidez ajustável. Para um maior módulo de ligação, o módulo da percolação da rede tende à valores de ligações totalmente rígidos (SAMIR et al., 2005).

Na terceira etapa, para descrever o nanocompósito usa-se um modelo que envolve três fases diferentes; a fase matriz, a rede de reforço de percolação, e a fase de rede não percolada. O modelo mais simplificado consiste de duas fases paralelas, os *whiskers* e o restante da amostra, a partir

disto é proposto um modelo em que a rede de reforço de percolação está em paralelo com uma parte em série da matriz e os não percolados da fase de reforço (SAMIR et al., 2005; HABIBI et al. 2005; EICHHORN et al., 2010). Através da teoria de percolação é possível estimar os módulos dos compósitos em altas temperaturas (SAMIR et al., 2005).

Ao serem adicionados 10% em massa de nanocristais de celulose nos nanocompósitos, os valores do módulo de Young (E_c) geralmente aumentam de forma exponencial, após esta concentração ocorre à formação de aglomerados de *whiskers* (SILVA et al., 2009). O módulo de elasticidade de um nanocristal de celulose é teoricamente maior que o aço e semelhante ao de Kevlar. O valor teórico do módulo de Young para o cristal de celulose nativa tem sido estimada em 167,5 GPa (HABIBI et al., 2010; SPENCE et al., 2011).

2.1.1.1. Análise Térmica Dinâmico-Mecânica

A análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA), é uma técnica utilizada para caracterizar polímeros, compósitos, nanocompósitos, fibras vegetais dentre outros materiais; esta análise apresenta sensibilidade superior quando comparada com as outras técnicas térmicas, como DSC por exemplo (CANEVAROLO, 2007).

Nesta análise é possível correlacionar a estrutura e propriedades de sólidos e líquidos viscoelásticos. Os polímeros são materiais viscoelásticos, isto é, quando deformados apresentam comportamento simultâneo característico dos materiais elásticos e plásticos (ALMEIDA, 2009; CANEVAROLO, 2007).

Ao ensaiar um polímero aplicando uma tensão cíclica senoidal, a macromolécula apresentará uma deformação senoidal como resposta, porém atrasada. Este atraso é consequência do tempo gasto para que ocorram rearranjos moleculares associados ao fenômeno de relaxação da cadeia polimérica ou segmentos dela, ou de grupos laterais ou parte deles. Assim a resposta a deformação se apresenta fora de fase com relação a tensão aplicada (ALMEIDA, 2009; CANEVAROLO, 2007).

Os resultados da análise são fornecidos como módulo de armazenamento (E'), módulo de perda ou dissipação viscosa (E''), e como amortecimento ou atrito interno ou tangente de perda ($\tan \delta$). O E' corresponde a resposta elástica, ou seja, a energia máxima estocada por ciclo; o E'' corresponde a resposta viscosa, energia perdida através de movimentos internos (normalmente energia dissipada na forma de calor); e o $\tan \delta$ é calculado através da Equação 2, a T_g é definida através do pico máximo da curva de $\tan \delta$ em função da temperatura (CANEVAROLO, 2007; TABOADA et al., 2008; ALMEIDA, 2009):

$$\tan \delta = E''/E' \quad (2)$$

A temperatura de transição de uma fase é função das características internas da fase nesta temperatura e/ou características induzidas pela fase externa envolvente nesta fase em transição. Se há impedimento da movimentação molecular, a temperatura de transição irá se deslocar para valores de temperatura maiores; caso tenha uma maior facilidade na movimentação molecular a T_g será deslocada para valores menores. A intensidade do $\tan \delta$ depende da quantidade relativa de material que está relaxando, portanto o valor máximo é proporcional a fração volumétrica (CANEVAROLO, 2007).

Há dois tipos de testes para se determinar as propriedades visco-elásticas de materiais, sendo estes: estático e dinâmico. No teste estático, uma deformação é imposta e mantida constante durante o teste, sendo obtida a variação da tensão em função do tempo; este teste é chamado de relaxação viscoelástica. Caso seja imposta uma tensão constante, como resultado obtém-se a variação na deformação em função do tempo; este teste é denominado fluência viscoelástica (TABOADA et al., 2008).

As propriedades visco-elásticas de materiais poliméricos podem ser determinadas realizando diferentes ensaios. As diferenças entre esses ensaios estão nos modos de aplicação da tensão (ou deformação) na amostra. No caso dos testes de Tração uniaxial, as amostras sofrem uma deformação

volumétrica, ou seja, as dimensões laterais da amostra sofrem alterações (TABOADA et al., 2008).

A partir destes parâmetros pode-se relacionar as propriedades macroscópicas; tais como as propriedades mecânicas (tenacidade, resistência ao impacto, tempo de vida sob fadiga, resistência a propagação de trincas, rigidez) (CANEVAROLO, 2007; TABOADA et al., 2008).

2.2. Fibras Lignocelulósicas

Com a crescente conscientização ecológica, social e econômica; os conceitos de sustentabilidade e os novos regulamentos ambientais tem resultado no crescente interesse pelo desenvolvimento de novas tecnologias que possibilitem a utilização de produtos com menor impacto ambiental. Com isso, os materiais plásticos sintéticos têm apresentado algumas desvantagens, como a não-biodegradabilidade e a dificuldade de reciclagem. Para garantir a preservação ambiental, novos materiais estão sendo desenvolvidos e, estão sendo utilizadas as fibras naturais, pois são encontradas na natureza e utilizadas “*in natura*” ou após beneficiamento. As fibras naturais se dividem em três grupos, sendo as fibras de origem animal, as fibras de origem vegetal, e as fibras de origem mineral (MARINELLI et al., 2008; THOMAS et al., 2011).

Nos últimos anos têm-se aumentado as pesquisas e os estudos com as fibras vegetais, uma vez que, há uma enorme variedade de plantas disponíveis na biodiversidade, além de ser um recurso renovável. No Brasil, existe uma grande variedade de fibras com diferentes propriedades químicas, físicas e mecânicas (MARINELLI et al., 2008).

As principais vantagens das fibras naturais vegetais são (SAMIR et al., 2005; FOULK et al., 2011; JOSEPH et al., 2002):

- Fibras vegetais são materiais extraídos de fontes renováveis e sua disponibilidade pode ser considerada ilimitada;
- Devido à enorme diversidade de plantas lenhosas e fibrosas encontráveis na biodiversidade, existe um grande potencial para a descoberta de fibras naturais com propriedades desejáveis; melhor resistência mecânica,

estabilidade química e biológica, leveza, resistência à abrasão e ao cisalhamento, entre outras propriedades de interesse;

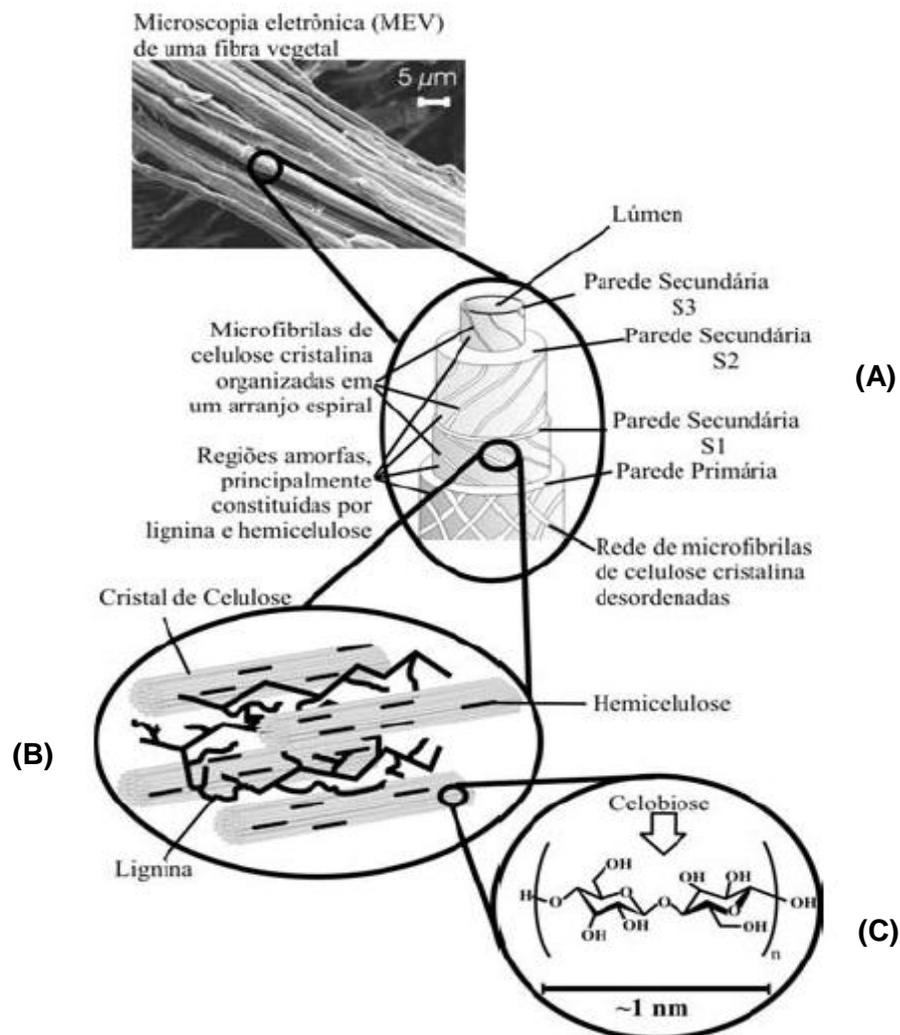
- São materiais biodegradáveis;
- Possuem baixa densidade e alta deformabilidade e;
- Apresentam baixo custo, em relação aos reforços atualmente empregados.

As fibras vegetais podem ser consideradas um compósito, onde a fase reforço são as fibrilas de celulose que são mantidas coesas por uma matriz constituída de lignina e hemicelulose. A matriz tem como função agir como barreira natural à degradação microbiana e servir como proteção mecânica (SILVA et al., 2009).

Os principais componentes das fibras vegetais são celulose, hemicelulose e lignina. As características estruturais das fibras estão relacionadas com a natureza da celulose e à sua cristalinidade (SILVA et al., 2009). Outros componentes também presentes, porém em menores quantidades são os compostos inorgânicos e moléculas extraíveis em solventes orgânicos; dentre estes se encontram as pectinas, os carboidratos simples, os terpenos, os alcalóides, as saponinas, os polifenólicos, as gomas, as resinas, as gorduras e as graxas, entre outros (SILVA et al., 2009; MOHANTY et al., 2000).

A organização da fibra lignocelulósica está ilustrada na Figura 1; cada fibra é constituída por uma parede primária fina, que é inicialmente depositada durante o crescimento das células, estas circundam a parede secundária, Figura 1 (A). A parede secundária é constituída por três camadas a S1, a S2 e a S3; a camada intermediária S2 determina as propriedades mecânicas da fibra, sendo esta constituída por microfibrilas helicoidais formadas por longas cadeias de celulose e organizadas no sentido da fibra. Estas microfibrilas têm o diâmetro de 10 a 30 nm e são resultantes do empacotamento de 30 a 100 cadeias de celulose estendidas (SILVA et al., 2009). Na Figura 1 (B) é observada a organização das fibras lignocelulósicas, onde a lignina e a hemicelulose formam a matriz e a celulose o reforço do compósito e, na Figura 1 (C) é observado a fórmula estrutural do mero da celulose, a celobiose.

Figura 1: Estrutura da fibra lignocelulósica, o MEV é de uma fibra de eucalipto. (A) Divisões das paredes celulares do vegetal, (B) “Compósito” e (C) Mero da celulose.



Fonte: SILVA et al, 2009.

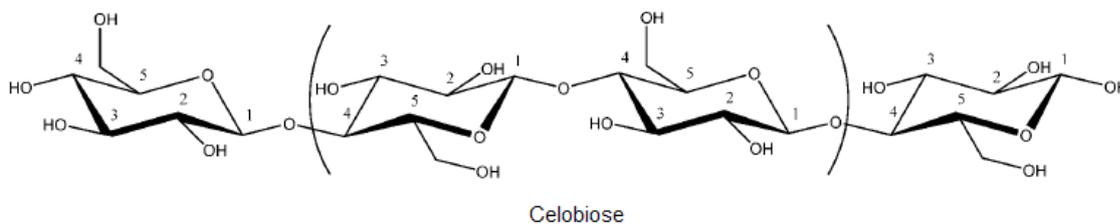
2.2.1.1. Celulose

A celulose é o biopolímero mais abundante da natureza. Algumas plantas que contêm uma grande quantidade de celulose são o cânhamo, linho, juta, rami e algodão. Este biopolímero também pode ser encontrado em vários animais marinhos, por exemplo, os tunicados e em menor quantidade em algas, fungos, bactérias, invertebrados, e até mesmo ameba (protozoário). Foi relatada e isolada pela primeira vez por Anselme Payen em 1838. (EICHHORN et al., 2010; HABIBI et al., 2010)

A celulose é fibrosa, resistente, insolúvel em água, biodegradável e responsável por desempenhar um papel essencial na manutenção da estrutura das paredes celulares das plantas (KAITH et al., 2011; HABIBI et al., 2010).

As unidades repetitivas da celulose são compostas por dímeros de glicose unidos por ligações β -1,4-glicosídicas (C-O-C), estas unidades são denominadas celobiose e a união destas dá origem a cadeias lineares Figura 2, (EICHHORN et al., 2010; HABIBI et al., 2010; KAITH et al., 2011). Cada cadeia de celulose possui uma assimetria química direcional com relação aos grupos terminais; uma extremidade possui uma função química redutora; ou seja, apresenta uma unidade hemiacetal e a outra tem um grupo hidroxila pendente, extremidade não redutora (HABIBI et al., 2010).

Figura 2: Celobiose, unidade repetitiva (mero) da celulose.



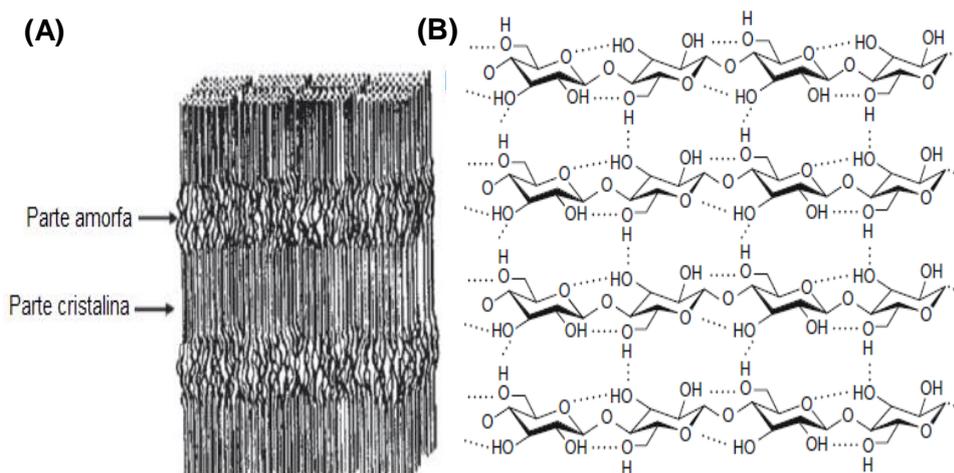
Fonte: HABIBI et al., 2010.

A celobiose contém seis grupos hidroxila que permitem a formação de ligações de hidrogênio, intra e intermoleculares (SILVA et al., 2009).

Cadeias de celulose são biossintetizadas por enzimas e depositadas de forma contínua para formar as microfibrilas, estas estruturas são estabilizadas lateralmente por ligações de hidrogênio entre os grupos da hidroxila e dos oxigênios das moléculas adjacentes. As microfibrilas possuem dimensões transversais variando de 2 a 20 nm, dependendo da fonte de celulose (SAMIR et al., 2005). As estruturas microfibrilares são formadas pelas interações de forças de van der Waals intra e inter-moleculares e as ligações de hidrogênio; estas interações permitem a formação de regiões altamente ordenadas, denominadas de regiões cristalinas e regiões sem ordenamento a longo alcance, denominadas de amorfas, Figura 3 (LIU e SUN, 2010; HABIBI et al., 2010).

Devido à presença das ligações de hidrogênio, a celulose forma cristais que são insolúveis em água e na maioria dos solventes orgânicos (KAITH et al., 2011; HABIBI et al., 2010).

Figura 3: Estrutura da microfibrila (A) e, representação das ligações de hidrogênio intra e intermolecular (B).



Fonte: (A) LIU e SUN, 2010; (B) KAITH et al., 2011.

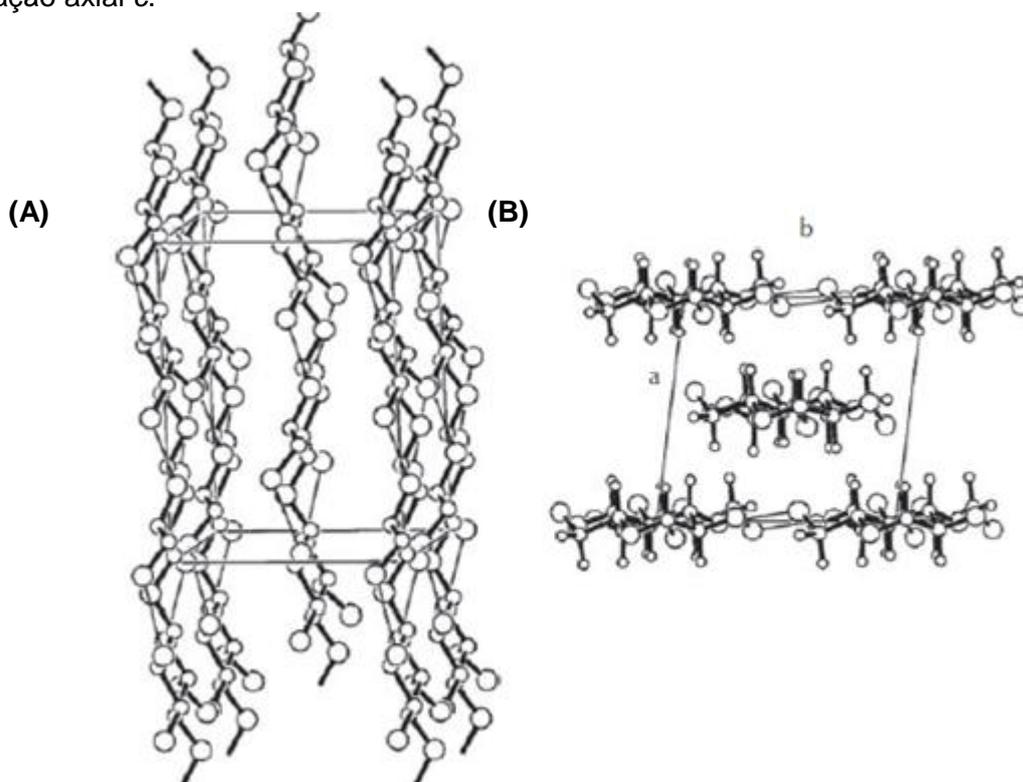
A rede formada pelas ligações de hidrogênio e a orientação molecular da celulose podem variar amplamente, o que possibilita a formação de polimorfos de celulose, estes polimorfos são formados dependendo da fonte, do método de extração, ou tratamento. Há seis polimorfos interconvertíveis que são identificados como I, II, III_I, III_{II}, IV_I, e IV_{II} (SAMIR et al. 2005; HABIBI et al., 2010).

A celulose nativa ou celulose tipo I apresenta duas subdivisões, celulose I α e a I β , e estes dois polimorfos existem em proporções diferentes dependendo da origem. A celulose I α é encontrada em maior proporção em algas e bactérias e ambas, I α e I β , podem estar presentes em plantas superiores (HABIBI et al., 2010).

Nas celulosas I α e I β as cadeias adotam configurações paralelas, mas diferem no modelo de ligações de hidrogênio, gerando assim diferenças na estrutura cristalina. A celulose I α possui uma célula unitária triclinica contendo apenas uma cadeia por célula (parâmetros de rede, relações axiais: $a = 6,717$

Å, $b = 5,962$ Å, $c = 10,400$ Å e ângulos entre os eixos: $\alpha = 118,08^\circ$, $\beta = 114,80^\circ$, e $\gamma = 80,37^\circ$), enquanto que a I β apresenta uma célula unitária monoclinica contendo duas cadeias de celulose por célula (parâmetros de rede, relações axiais: $a = 7,784$ Å, $b = 8,201$ Å, $c = 10,38$ Å e ângulos entre os eixos: $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 96,5^\circ$), Figura 4 (SAMIR et al. 2005; HABIBI et al., 2010).

Figura 4: Estrutura cristalina da celulose I β , (A) vista oblíqua e (B) vista ao longo da relação axial c .



Fonte: LIU e SUN, 2010.

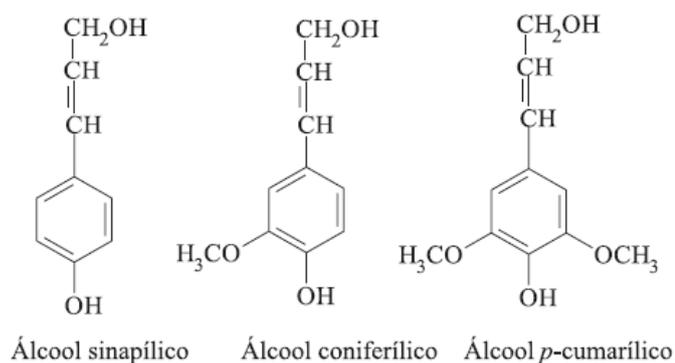
A maioria das propriedades da celulose depende do grau de polimerização (GP), ou seja, o número de unidades de glicose que formam uma molécula do homopolímero; o GP da celulose é de até 20.000 unidades de glicose (HABIBI et al., 2010; KAITH et al., 2011).

2.2.1.2. Lignina

A lignina é uma macromolécula presente na composição das fibras lignocelulósicas, responsável pela proteção e rigidez das plantas (LEE, et al., 2011; CHUDAKOV, 1961). Durante a biossíntese os polissacarídeos, celulose e hemiceluloses, são formados e em seguida a lignina preenche os espaços entre as fibras de polissacarídeos. Este processo de lignificação provoca um enrijecimento das paredes celulares, assim os carboidratos são protegidos de possíveis danos químicos e físicos (MOHANTY et al., 2000).

É uma macromolécula amorfa e hidrofóbica com estrutura tridimensional altamente ramificada, formada por hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, podendo ser classificada como um polifenol, o qual é constituído por um arranjo irregular de várias unidades fenilpropanicas que podem conter grupos hidroxila e metoxila como substituintes do grupo fenil (THOMAS et al., 2011; SILVA et al., 2009). As ligninas são formadas a partir de três precursores básicos, que são os álcoois *p*-cumarílico, coniferílico e sinapílico, Figura 5 (BUDZIAK et al., 2004; XU, 2010).

Figura 5: Precursores básicos da lignina.

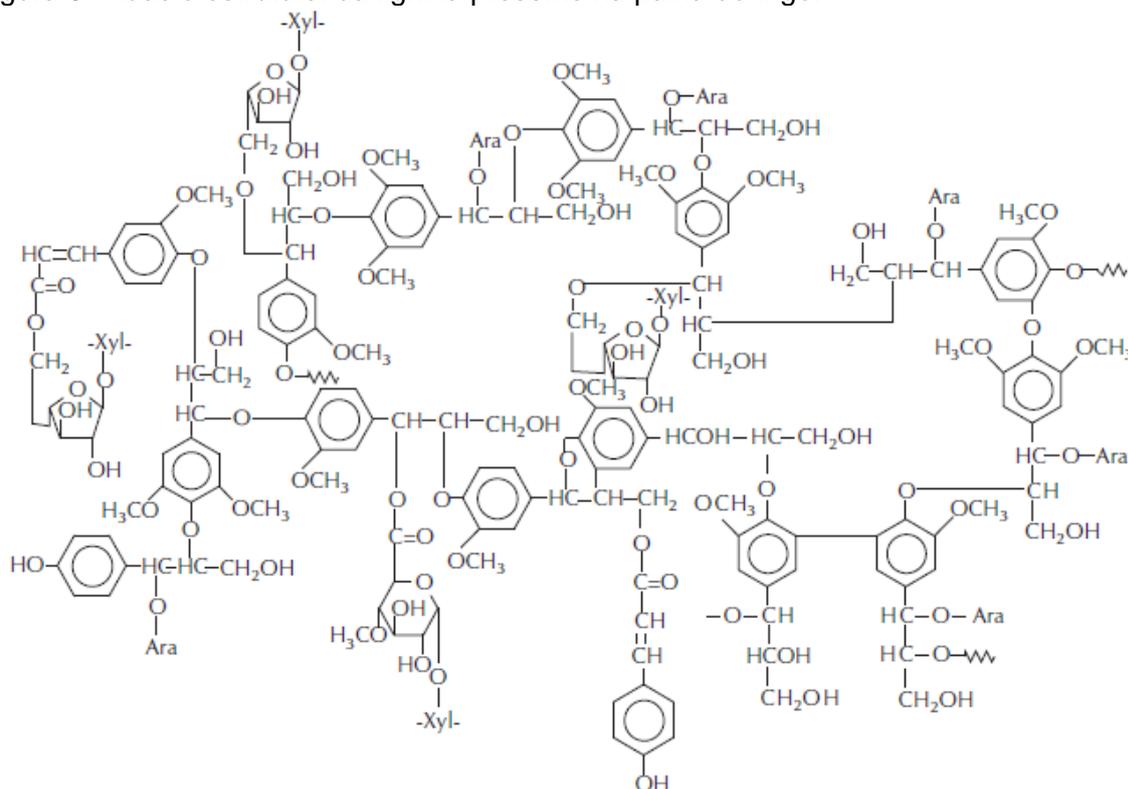


Fonte: BUDZIAK et al., 2004.

Estão presentes na estrutura da lignina as hidroxilas (-OH), as metoxilas (-O-CH₃), as carbonílias (C=O) e as ligações éteres (LEE et al., 2011). As ligações éteres são maioria na união entre as unidades precursoras da lignina (SILVA et al., 2009).

As ligninas possuem a mesma composição básica, porém as proporções dos precursores podem variar de acordo com sua fonte vegetal, Figura 6 (MOHANTY et al., 2000).

Figura 6: Modelo estrutural da lignina presente na palha do trigo.



Fonte: XU, 2010.

A lignina não sofre hidrólise ácida, entretanto é solúvel em soluções alcalinas quentes, sendo também facilmente oxidada e condensável com fenol (THOMAS et al., 2011; SILVA et al, 2009).

As forças de adesão que mantêm unidas a lignina com a celulose e a lignina com as hemiceluloses provêm da formação das ligações covalentes (SILVA et al., 2009).

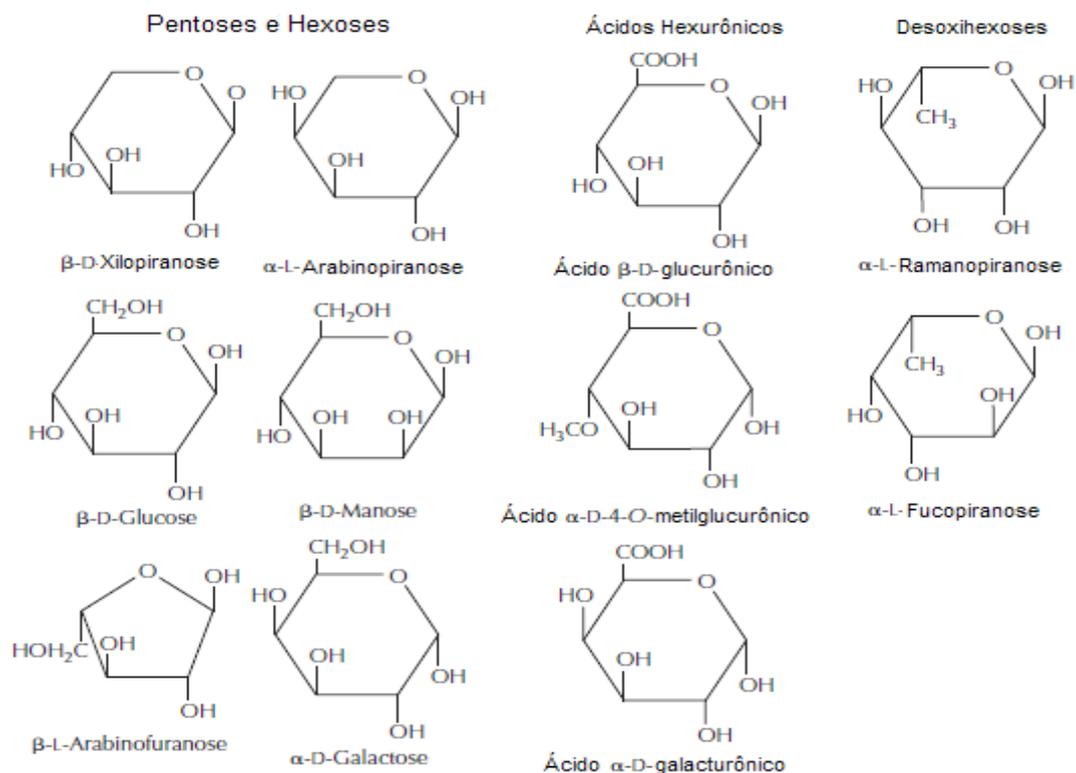
2.2.1.3. Hemiceluloses

Hemiceluloses são polissacarídeos (excluindo as pectinas) que estão associados à celulose e a lignina nas paredes celulares, esta associação se

deve a formação de ligações de hidrogênio com a celulose e ligações covalentes (principalmente ligações α -benzil éter) com a lignina (XU, 2010; REN e SUN, 2010; SILVA et al., 2009).

Ao contrário da celulose que é uma macromolécula formada pela policondensação de um único tipo de monossacarídeo, as hemiceluloses são constituída por heteromonossacarídeos, sendo que as diferentes unidades de açúcares estão dispostas em diferentes proporções. Estes monossacarídeos polimerizados incluem carboidratos de cinco carbonos (pentoses, fórmula geral $C_5H_8O_4$) como a xilose e a arabinose, carboidratos de seis carbonos (hexoses, fórmula geral $C_6H_{10}O_5$) como a galactose, a glucose e a manose, ácido hexurônicos e desoxihexoses, Figura 7 (XU, 2010; SILVA et al., 2009).

Figura 7: Precursores das hemiceluloses.



Fonte: XU, 2010.

Os principais açúcares são β -D-xilopiranosose, β -L-arabinofuranose, D-glucose, D-galactose, D-manose, ácido D-glucurônico, ácido 4-O-metil-D-glucurônico, ácido D-galacturônico, e, em menor medida, L-ramanose e a L-fucopiranosose. As hemiceluloses distinguem-se da celulose pela presença

ligações do tipo β -(1 \rightarrow 3) além de β -(1 \rightarrow 4)-D-glicosil (XU, 2010; REN e SUN, 2010; SILVA et al., 2009).

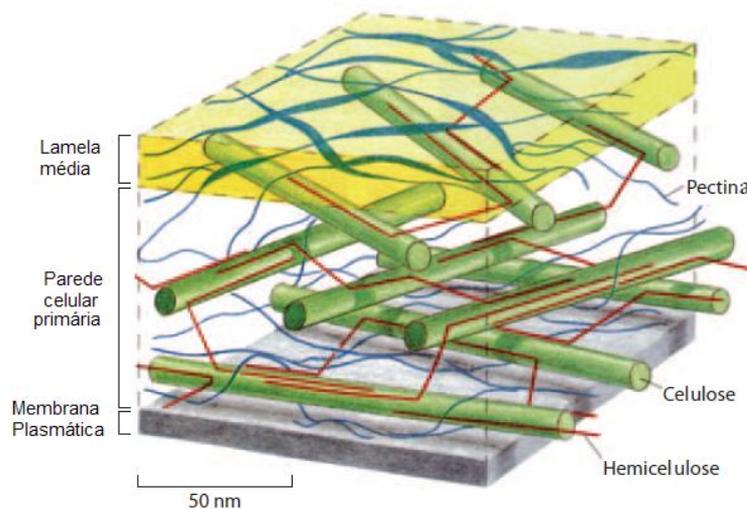
Xiloglucano é o mais importante polissacarídeo das hemiceluloses, pois foi encontrado em todas as espécies terrestres de plantas, incluindo musgos (SCHELLER e ULVSKOV, 2010).

As hemiceluloses são bastante hidrofílicas, contêm considerável grau de ramificação entre suas cadeias, possuem baixo peso molecular, apresentam estrutura amorfa e GP variando entre 80 à no máximo 200 (XU, 2010; REN e SUN, 2010; SILVA et al., 2009). Podem ser extraídas com tratamento alcalino (SCHELLER e ULVSKOV, 2010). São responsáveis por reforçarem as paredes celulares das plantas (SCHELLER e ULVSKOV, 2010).

2.2.1.4. Pectinas, Proteínas, Cutina, Suberina, Ceras e Minerais

Pectinas são polissacarídeos altamente heterogêneos, seus precursores são derivados do ácido poligalacturônico (SCHELLER e ULVSKOV, 2010). São macromoléculas lineares constituídas de ligações α (1 \rightarrow 4) ácido D-galacturônico, primeira pectina estrutural; o monômero pode ser parcialmente substituído por ligações α (1 \rightarrow 2)L-ramanose levando a formação de uma nova estrutura denominada ramnogalacturana I (segunda pectina estrutural). A terceira pectina estrutural é a ramnogalacturana II (ANNAMALAI e SINGH, 2011). Caracterizam-se por serem solúveis em água após serem neutralizadas parcialmente com hidróxidos (SCHELLER e ULVSKOV, 2010; THOMAS et al., 2011). As pectinas encontram-se presentes nas paredes celulares das plantas (Figura 8), tornando-as mais flexíveis, além de unir as microfibrilas unidirecionais de celulose através de pontes de cálcio (THOMAS et al., 2011; FOULK et al., 2011).

Figura 8: Modelo da parede celular primária.



Fonte: SCHELLER e ULVSKOV, 2010.

As proteínas também estão presentes nas paredes celulares das plantas. As glicoproteínas são encontradas nas paredes celulares primárias. Polissacarídeos das superfícies das células, proteoglicanos e glicoproteínas estão relacionados com a formação da arquitetura da parede celular e com a comunicação da parede com o interior da célula (XU, 2010).

A camada celular superficial das plantas têm como principais funções protege-la da perda de água, da variação de temperatura e dos ataques dos insetos; nas partes aéreas dos vegetais, a cutícula é constituída de cutina e ceras, enquanto nas partes subterrâneas o súber estão associadas às ceras (XU, 2010). A cutina e suberina são polímeros lipofílicos, a suberina é um copolímero de subunidades alifáticas e aromáticas. A cutina pode ser despolimerizada na presença de soluções alcalinas. (XU, 2010).

Ceras são constituídas de diferentes tipos de álcoois graxos, que são insolúveis em água e em vários ácidos (THOMAS et al., 2011). Estas ceras também podem ser constituídas de longas cadeias de alcano e ésteres. Ésteres e ácidos graxos são comuns, porém em menores quantidades; já os álcoois graxos são encontrados em maiores quantidades. A principal função da cera é evitar que os vegetais percam água (XU, 2010).

Os minerais variam muito na planta, sua concentração pode variar se o solo recebeu algum fertilizante ou se está contaminado. Há 15 minerais

essenciais para crescimento das plantas em desenvolvimento. Os macronutrientes, como N, P, S, K, Mg e Ca estão presentes nas macromoléculas (proteínas e ácidos nucleicos) e exercem a função de manter a pressão osmótica. Os micronutrientes, como Fe, Mn, Zn, Cu, B, Mo, Cl, e Ni, contribuem principalmente para a produção de enzimas. A função do silício na parede celular vegetal está relacionada com a resistência mecânica. A concentração de um determinado mineral em uma planta varia dependendo da espécie, da idade da planta e ou do seu estágio de desenvolvimento (XU, 2010).

2.2.2. Transferência de carga da matriz para o reforço

As propriedades mecânicas de um compósito reforçado com fibras não dependem somente das propriedades da fase reforço, mas dependem também do grau em que a matriz polimérica distribui a tensão recebida para as fibras (ISHIZAKI et al., 2006).

Para que ocorra a transferência de carga da matriz ao reforço de maneira adequada, sem deformar a matriz e aumentando a resistência e a rigidez do compósito, é necessário levar em consideração o comprimento crítico das fibras (l_c). Este depende do diâmetro da fibra (d) e do limite de resistência à tração (σ_f), assim como da tensão de escoamento ou cisalhamento da matriz (τ), segundo a Equação 3 (CALLISTER, 2008).

$$l_c = \frac{\sigma_f \cdot d}{2 \cdot \tau} \quad (3)$$

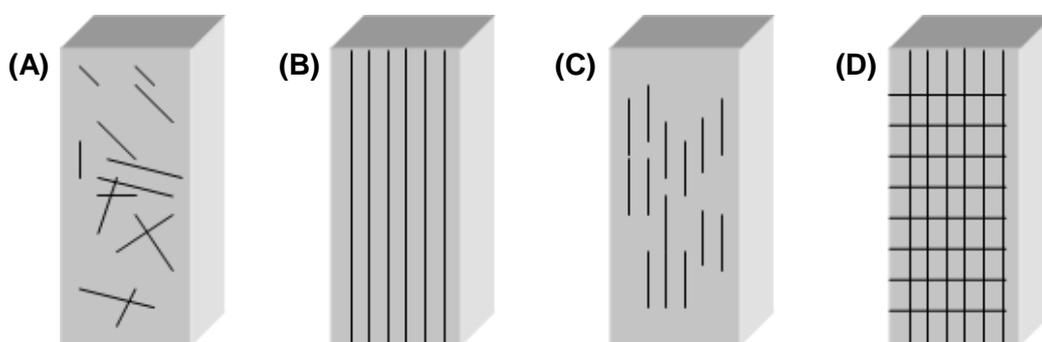
Assim, quando o comprimento da fibra (l) é igual à l_c , o nível de tensão aplicado na peça é totalmente transferido para a fibra, com a máxima carga atingindo a parte central do reforço. Com o aumento do comprimento da fibra, $l > l_c$, a eficiência do reforço aumenta, com a carga sendo distribuída ao

longo da fibra. Quando o comprimento da fibra é menor que o comprimento crítico, $\ell < \ell_c$, o compósito apresenta deformações na matriz ao redor do reforço, não ocorrendo transferência efetiva de tensão à fibra, resultando em baixa eficiência da fase dispersa (CALLISTER, 2008).

Outros fatores que interferem nas propriedades mecânicas do compósito são: o arranjo ou a orientação das fibras umas em relação às outras, a concentração do reforço e sua distribuição. Quanto à orientação são possíveis: alinhamento paralelo das fibras no sentido do eixo longitudinal, fibras desorientadas e totalmente aleatórias (CALLISTER, 2008).

As fibras podem estar distribuídas de forma caótica, orientada contínua e unidirecional, orientada e descontínua e, orientada contínua e bidirecional em relação à matriz. A Figura 9 apresenta as possíveis orientações das fases de reforço em matrizes de material compósito (SIQUEIRA, 2006).

Figura 9: Representação esquemática de compósitos reforçados com fibras caóticas, alinhamentos descontínuos e orientados aleatoriamente (A); contínuo e alinhado (B); alinhado e descontínuo (C); alinhado e bidirecional em relação à matriz (D).



Fonte: SIQUEIRA, 2006.

Para se classificar o tamanho das fibras em contínua, descontínua e particulado leva-se em consideração o comprimento da fibra e o comprimento crítico da fibra. Se a fibra descontínua possui ℓ significativamente menor que ℓ_c , a fibra se comportará como carga de reforço particulado. As fibras contínuas apresentam valores maiores que o ℓ_c , sendo geralmente $\ell > 15 \ell_c$. As fibras descontínuas ou curtas apresentam comprimentos menores que 15

ℓ_c , porém o comprimento não é significativamente menor que ℓ_c (CALLISTER, 2008).

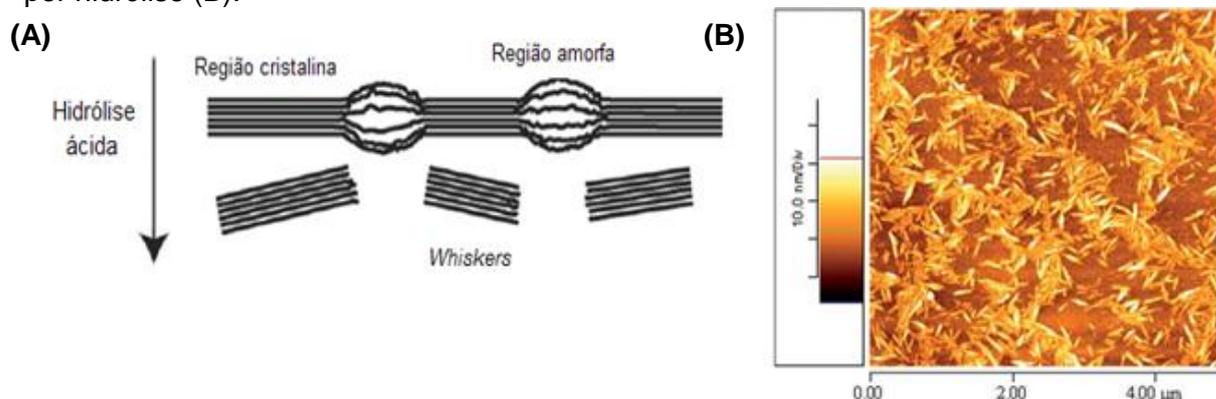
Compósitos que possuem as fibras descontínuas como fase reforço, apresentam fibras curtas de comprimento variado, distribuição aleatória e descontínua ao longo da fase matriz. A orientação das fibras depende das condições de processamento, podendo variar de aleatório, parcialmente alinhado à aproximadamente uniaxial. Analisar o comportamento mecânico destes compósitos contendo fibras curtas muitas vezes torna-se difícil devido a não uniformidade de comprimento e orientação das fibras, assim como a interação entre as fibras com a matriz (CHOU e KELLY, 1980).

2.2.3. Whiskers

A microfibrila de celulose apresenta regiões amorfas e cristalinas, sendo que as regiões amorfas são consideradas como imperfeições. A razão e as dimensões dos domínios cristalinos e amorfos dependem da origem vegetal do material lignocelulósico (SAMIR et al.2005, SILVA et al., 2009).

As fibrilas de celulose podem ser quebradas quando submetidas a condições controladas de hidrólise ácida resultando em pequenos monocristais (Figura 10 (A)), que são partículas altamente cristalinas denominadas de nanocristais de celulose, *nanowhiskers* ou *whiskers* (SAMIR et al., 2005; SILVA et al., 2009; THIELEMANS, et al., 2006).

Figura 10: Hidrólise ácida (A) e, imagem de AFM dos *whiskers* de algodão, extraídos por hidrólise (B).



Fonte: (A) THOMAS et al., 2011; (B) EICHHORN, 2011 .

Whiskers são definidos como monocristais que apresentam aspecto físico de finas hastes aciculares com dimensões nanométricas (1 a 999 nm - Figura 10 (B)), possuindo razões de aspecto, razão entre comprimento e diâmetro, extremamente grande (TEIXEIRA et al., 2010(a); SAMIR et al., 2005).

O primeiro relato de obtenção de nanocristais de celulose foi feito por Rånby, em 1951, utilizando hidrólise com ácido sulfúrico. Em 1962, Battista e Smith obtiveram uma suspensão estável de celulose microcristalina por meio da hidrólise com ácido clorídrico seguido por desintegração mecânica (HABIBI et al., 2010; SILVA et al., 2009; EICHHORN, 2011).

Os *whiskers* com diferentes morfologias e graus de cristalinidade, podem ser obtidos a partir de diferentes fontes de celulose e/ou a partir das diferentes condições de hidrólise ácida (HABIBI et al., 2010; SILVA et al., 2009).

Dependendo da fonte, esses nanocristais oferecem uma grande variedade em termos de razão de aspecto (SAMIR et al., 2005). A hidrólise ácida promove a remoção das regiões amorfas ao redor e entre as microfibrilas de celulose, enquanto os segmentos cristalinos permanecem inalterados, pois a cinética de hidrólise da região amorfa é mais rápida do que na região cristalina, em virtude da maior permeabilidade da região menos ordenada. Geralmente estes procedimentos levam à formação de suspensões coloidais (SAMIR et al., 2005; SILVA et al., 2009; HABIBI et al., 2010).

O efeito das condições de preparo (tempo, temperatura, concentração do ácido e tratamento com ultrassom) resultam nas diferenças morfológicas e

nos diferentes graus de cristalinidade. O prolongamento do tempo de hidrólise provoca o decréscimo do comprimento dos cristais de celulose e o aumento na carga superficial, como resultado do aumento do processo de sulfonação na superfície dos mesmos. Consequentemente, diversas metodologias de preparação de *whiskers* têm sido desenvolvidas e otimizadas (SAMIR et al., 2005; SILVA et al., 2009; HABIBI et al., 2010).

Os nanocristais de celulose são insolúveis em solventes comuns, entretanto, formam suspensões coloidais em água. A estabilidade destas suspensões depende das dimensões das partículas dispersas e da carga superficial (SAMIR et al., 2005; DAS et al., 2010).

O uso de ácido sulfúrico para a extração dos *whiskers* proporciona suspensões aquosas mais estáveis do que as que utilizam ácido clorídrico, devido à estabilidade gerada em decorrência as repulsões eletrostáticas promovidas pela presença de cargas superficiais. Os nanocristais extraídos com ácido sulfúrico apresentam uma superfície carregada negativamente, devido a reação entre o ácido com as hidroxilas presentes na celulose produzindo sulfato de ésteres. A presença dos grupos sulfatos na superfície a torna carregada e através das repulsões eletrostáticas ocorre a dispersão dos nanocristais em água, entretanto, a termoestabilidade dos *whiskers* é prejudicada.

Já nos *whiskers* extraídos com ácido clorídrico não há a presença de cargas superficiais, pois os íons cloretos são removidos durante o processo de diálise, com isso não há a repulsões eletrostáticas dos monocristais, resultando na formação de aglomerados (SAMIR et al., 2005; HABIBI et al., 2010; TEIXEIRA et al., 2010 (a)).

Desde a década de 1990 há um crescente interesse no uso de celulose microcristalina e *whiskers* como reforço de matrizes poliméricas, uma vez que as principais vantagens dos nanocristais de celulose são (ESTEVES et al., 2004; SAMIR et al., 2005, SILVA et al., 2009; DAS et al., 2010, PANDEY et al., 2010):

- Materiais biodegradáveis;
- Provêm de recursos renováveis;

- Apresentam grande área superficial;
- Ótimas propriedades mecânicas possibilitando seu uso como reforço em materiais compósitos;
- Em nanocompósitos possibilita a obtenção de materiais mais leves;
- Em comparação com outros materiais nanoestruturados apresentam vantagens como, facilidade no processo de formação, baixo custo da matéria-prima, características diversificadas em função da fonte vegetal e propriedades mecânicas comparadas com as de nanotubos de carbono e de nanofibras inorgânicas;
- Tem-se demonstrado um material estável;
- Fisiologicamente inerte e;
- O alto ordenamento das estruturas nanocristalinas resulta em significativas mudanças nas propriedades elétricas, ópticas, magnéticas, ferromagnética, dielétrica e na supercondutividade do material.

2.2.4. *Typha domingensis*

Typha domingensis é uma angiosperma pertencente à família *Typhaceae* (imagem mostrada na Figura 11). É uma espécie rizomatosa, perene, que se reproduz por sementes e forma densos estandes em ecossistemas aquáticos, no qual podem se abrigar diversas espécies de organismos (SILVEIRA et al., 2007; LORENSEN et al., 2001; ASAEDA et al., 2005).

A *Typha sp* torna-se uma espécie dominante quando presente em comunidades de macrófitas aquáticas e, ao ser decomposta, produz grandes quantidades de matéria orgânica (SILVEIRA et al., 2007; LORENSEN et al., 2001; ASAEDA et al., 2005).

Figura 11: *Typha domingensis*. Imagem tirada no local da coleta, dia 26 de maio de 2011 na região de Sorocaba, SP - Brasil.



Fonte: Própria autora.

A *Typha domingensis* cresce em locais com alta concentração de nutrientes e são observadas maiores concentrações da espécie em lugares afetados como canais, devido ao aumento da disponibilidade de fósforo e talvez com alterações na hidrologia. Também é observado seu crescimento em áreas de lagos, reservatórios, canais de drenagem, varzeas e pântanos (LORENSEN et al., 2001; NELSON, 2011; ASAEDA et al., 2005; OLIVEIRA, 2010). A *Typha* cresce em climas frios, temperados e tropicais e é uma espécie de planta que absorve metais pesados (ASAEDA et al., 2005; OLIVEIRA, 2010).

No Brasil a *Typha domingensis*, popularmente conhecida como taboa, é utilizada para confeccionar artesanatos e móveis (SILVEIRA et al., 2007; OLIVEIRA, 2010).

2.3. Matriz

A matriz que será utilizada no nanocompósito é um polímero, o acetato de celulose.

As principais funções da fase matriz em um (nano)compósito são unir e atuar como meio de transferência e distribuição da tensão recebida às fibras, uma vez que apenas uma proporção da carga recebida é suportada pela matriz e a maior parte é transferida e suportada pelo reforço. A matriz também tem a função de proteger as fibras contra danos superficiais em decorrência da abrasão mecânica ou de reações químicas com o ambiente, além de servir como barreira contra propagação de trincas (CALLISTER, 2008).

2.3.1. Acetato de Celulose

Acetato de celulose (AC) é o polímero derivado da celulose de maior importância comercial, principalmente devido às suas propriedades tais como: i) polímero neutro que possibilita a formação de filmes transparentes, ii) apresenta baixo custo, resistência e brilho (CERQUEIRA et al., 2010; PULS et al., 2011; LIU e SUN, 2010), iii) fabricação relativamente fácil, iv) derivado de um material de fonte renovável (celulose) e v) não tóxico (MAHENDRAN et al., 2004).

Os derivados acetilados da celulose podem ser produzidos por dois métodos diferentes de reações de acetilação (esterificação), a homogênea e heterogênea. Ambas as reações ocorrem geralmente em meio reacional contendo ácido acético como solvente, anidrido acético como agente acetilante e ácidos sulfúrico e perclórico como catalisadores (LIU e SUN, 2010).

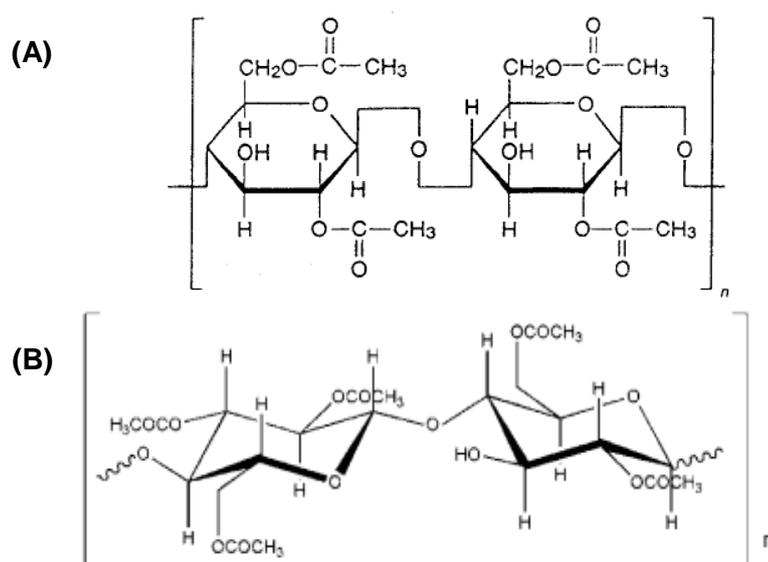
Reação de esterificação homogênea apresenta três grandes vantagens sobre a heterogênea. Primeiro, o grau de substituição (GS) do acetato de celulose pode ser controlado ajustando as condições de reação; como o tempo de reação, temperatura, e as proporções molares. Segundo, os grupos

substituintes são introduzidos com regularidade ao longo da cadeia de celulose. Em terceiro lugar, as propriedades físico-químicas dos produtos obtidos são melhores controladas do que os preparados em condições heterogêneas (LIU e SUN, 2010).

O acetato de celulose é produzido através da substituição dos grupos hidroxila (presentes nas glicoses) por grupos acetila, o que resulta em materiais com diferentes graus de substituição (GS), o qual é definido como o número médio de grupos acetila que substituem as hidroxilas por unidade glicosídica (CERQUEIRA et al., 2010).

O grau de substituição pode variar de zero (para a celulose) a 3 (para um material tri-substituído) e algumas estruturas químicas de acetatos de celulose com diferentes GS estão demonstrados na Figura 12 (A) e (B). O GS é um parâmetro de extrema importância, pois afeta a cristalinidade do polímero, o potencial de biodegradabilidade e a solubilidade em diferentes solventes, dentre outras propriedades (CERQUEIRA et al., 2010; FISCHER et al., 2008). Acetatos de celulose são denominados de diacetatos quando apresentam um GS na faixa de 2,2 - 2,7 e são denominados de triacetato quando apresentam GS igual ou maior que 2,8 (LIU e SUN, 2010).

Figura 12: Estruturas químicas dos acetatos de celulose (A) GS = 2 e, (B) GS = 2,5.



Fonte: (A) MOHANTY, et al., 2000, (B) SOUSA et al., 2010.

A celulose (GS = 0) é insolúvel na maioria dos solventes (S), mas para o acetato de celulose, ao aumentar o GS a solubilidade é alterada (GS \approx 1, S: água; GS \approx 2, S: tetraidrofurano ou acetona; GS \approx 3, S: diclorometano ou clorofórmio). Assim, a determinação do GS possibilita a escolha do melhor solvente à ser utilizado (CERQUEIRA et al., 2010; FISCHER et al., 2008).

O acetato pode ser produzido com uma variedade de graus de substituição (GS), porém o mais comum é um GS de 2,5, devido à melhor solubilidade em solventes comuns, massa molar e propriedades de fundição (PULS et al., 2011).

As propriedades do acetato permitem seu uso em diversas áreas incluindo têxteis; processos de separação por membranas, tais como hemodiálise, nanofiltração e osmose inversa; matrizes para liberação controlada de fármacos, sensores, proteção de filmes ópticos, separação de gases, preparação de filmes de alumina, utilizado também em áreas de alimentos, em filtros de cigarros, em matrizes para incorporação de polímeros condutores e macrociclos, eletrodos seletivos, armações de óculos, em plásticos biodegradáveis, cabos de ferramentas; e blendas, como as de AC e polianilina que são usadas para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e eletrocromáticos (CERQUEIRA et al., 2010; SOUSA et al., 2010; PULS et al., 2011; MOHANTY, et al., 2000).

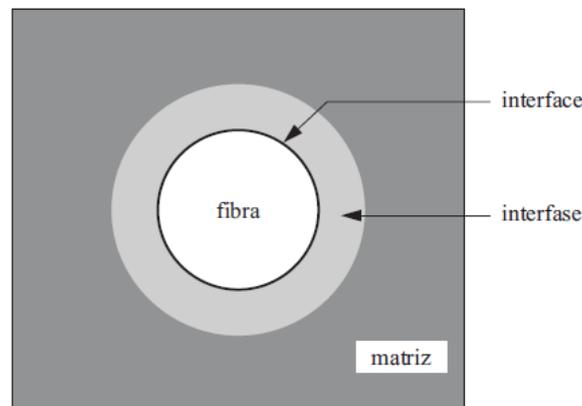
2.4. Interação na Interface

As propriedades dos nanocompósitos dependem da fase reforço, nesse caso os nanocristais de celulose, da matriz polimérica e da interação matriz-reforço na região da interface (SILVA et al., 2009).

A adesão entre o reforço e a matriz na região da interface pode ser atribuída a cinco mecanismos: adsorção e molhabilidade; interdifusão; atração eletrostática; ligação química e adesão mecânica. As interações físicas e químicas entre a fibra e a matriz conduzem a um gradiente de estrutura; esta

região interfacial, responsável pelo processo de adesão, é conhecida como interfase (Figura 13) (BURAKOWSKI e REZENDE, 2001).

Figura 13: Diagrama esquemático ilustrando o conceito de interface e interfase em (nano)compósitos.



Fonte: BURAKOWSKI e REZENDE, 2001.

A adesão em um compósito polimérico pode ocorrer por encaixe mecânico entre as cadeias da matriz polimérica e as rugosidades existentes na superfície da fibra; também podem ocorrer por atração eletrostática, forças de van der Waals ou formação de ligações químicas mais fortes, como as ligações covalentes. Uma interface fibra/matriz forte aumenta a integridade dos (nano)compósitos e transfere a carga da matriz de forma eficiente às fibras, resultando em (nano)compósitos mais resistentes (BURAKOWSKI e REZENDE, 2001).

O modelo clássico da micromecânica de reforço em materiais compósitos poliméricos prediz que a interface polímero-reforço é constituída de uma camada restrita fina e rígida (interfase), de perfeita adesão na região da interface ou com altas forças friccionais entre fibra e matriz; esta camada assegura uma eficiente transferência de tensão da matriz para a fibra (LOPES e SOUSA, 1999).

Em oposição à teoria da interface rígida, há outras teorias como a da camada interfacial deformável, onde existe um maior alívio de tensões interfaciais conforme a interfase vai aumentando de espessura. Esta interfase constituída de multicamadas apresenta características de ductilidade e alta

resistência ao cisalhamento interfacial, proporcionando a relaxação das tensões entre o polímero e o reforço, principalmente nas extremidades das fibras, permitindo assim uma transferência efetiva de tensão da matriz para a fase dispersa, resultando em um melhor equilíbrio das propriedades de rigidez e tenacidade dos compósitos (LOPES e SOUSA, 1999).

Os nanocristais de celulose possuem área superficial elevada, o que permite interações mais efetivas entre ambas as fases dos nanocompósitos (SILVA et al., 2009).

2.4.1. Modificação Química de Superfície dos *Whiskers*

Devido à natureza hidrofílica dos *whiskers*, estes podem não ser uniformemente dispersos em matrizes poliméricas não polares (USCHANOV et al., 2010; SIRÓ e PLACKETT, 2010). Portanto, o uso destes materiais estão restritos a matrizes hidrossolúveis via *casting*.

Uma alternativa que tem como finalidade aumentar as interações na região da interface e, conseqüentemente, melhorar a transferência de tensões em nanocompósitos, seria submeter os nanocristais de celulose a diferentes processos de tratamentos de superfície (BURAKOWSKI e REZENDE, 2001).

Alguns métodos físicos e químicos aplicados em mudanças superficiais incluem descargas corona ou derivatização de plasma, derivatização da superfície, copolimerização de enxerto, aplicação de surfactante, tratamento alcalino, esterificação, tratamento com amônia líquida, tratamento com anidrido maleico e tratamento com isocianato (SIRÓ e PLACKETT, 2010; USCHANOV et al., 2010; ZIMNIEWSKA et al., 2011).

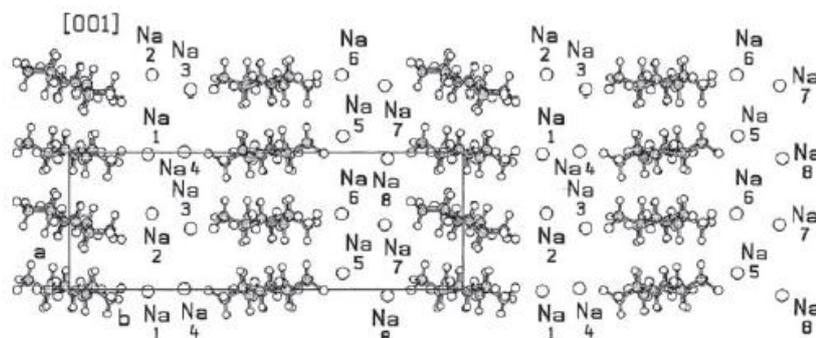
A modificação na superfície de celulose que proporciona a alteração do carácter hidrofílico para um carácter hidrofóbico apresenta vantagem de, além de compatibilizar a fibra com a matriz, reduzir a absorção de umidade na superfície da celulose (USCHANOV et al., 2010).

2.4.1.1. Mercerização

A mercerização das fibras de celulose, em solução aquosa de NaOH, consiste no rompimento das ligações de hidrogênio e das interações de van der Waals presentes entre as cadeias de celulose I; resultando no aumento da concentração da parte amorfa e, na reorganização das cadeias formando a celulose II (LIU e SUN, 2010; ZIMNIEWSKA et al., 2011).

Durante a transformação da celulose I em celulose II, estados cristalinos intermediários podem ser obtidos e estes estados são denominados celulose de sódio I, II, III, IV. A celulose de sódio I possui uma estrutura contendo íons sódio e hidroxilas. A célula unitária é hexagonal com as relações axiais: $a = b = 10,0 \text{ \AA}$, $c = 15,1 \text{ \AA}$ e ângulos entre os eixos $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$ (Figura 14). Após as lavagens os íons de sódio são removidos restando apenas a celulose II (ZUGENMAIER, 2008; ZIMNIEWSKA et al., 2011).

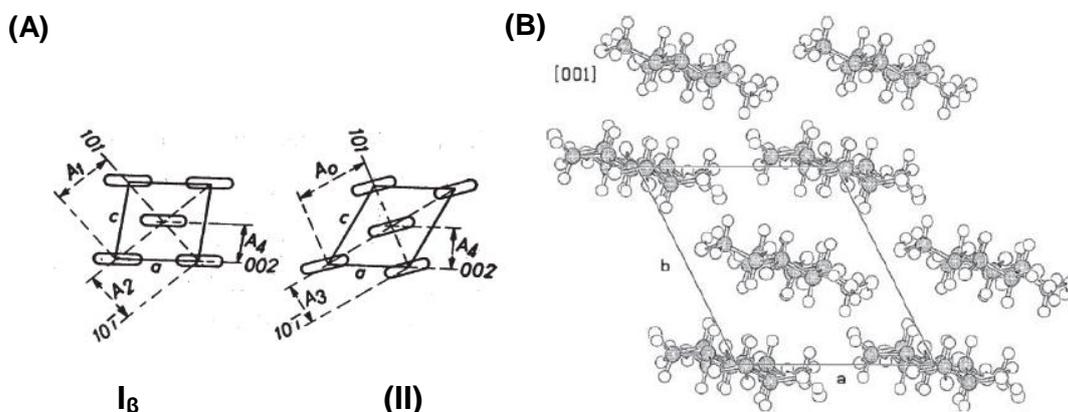
Figura 14: Projeção antiparalela das cadeias celulose de sódio I no plano a - b e direção [001].



Fonte: ZUGENMAIER, 2008.

A celulose I apresenta uma estrutura formada por cadeias paralelas (Figura 15 (A)), já a celulose II é formada por cadeias antiparalelas, que se cristalizam em células unitárias monoclinicas possuindo duas cadeias por célula (Figura 15 (B)) (LIU e SUN, 2010; ZUGENMAIER, 2008).

Figura 15: Célula unitária da celulose I β e celulose II (A) e, projeção das cadeias de celulose II na direção [001] sobre o plano a-b (B).



Fonte: ZUGENMAIER, 2008.

A mercerização causa um aumento na rugosidade da superfície afetando a morfologia dos *whiskers*, as propriedades mecânicas de resistência e rigidez e afeta também a temperatura de degradação térmica dos nanocristais (ZIMNIEWSKA et al., 2011; SAXENA et al., 2011).

2.4.1.2. Esterificação

A esterificação é um processo de modificação química que pode ser realizada nos *whiskers* para aumentar a compatibilidade entre o reforço (nanocristais de celulose) e a matriz (acetato de celulose) que possui caráter hidrofóbico (BURAKOWSKI e REZENDE, 2001; SPENCE et al., 2011).

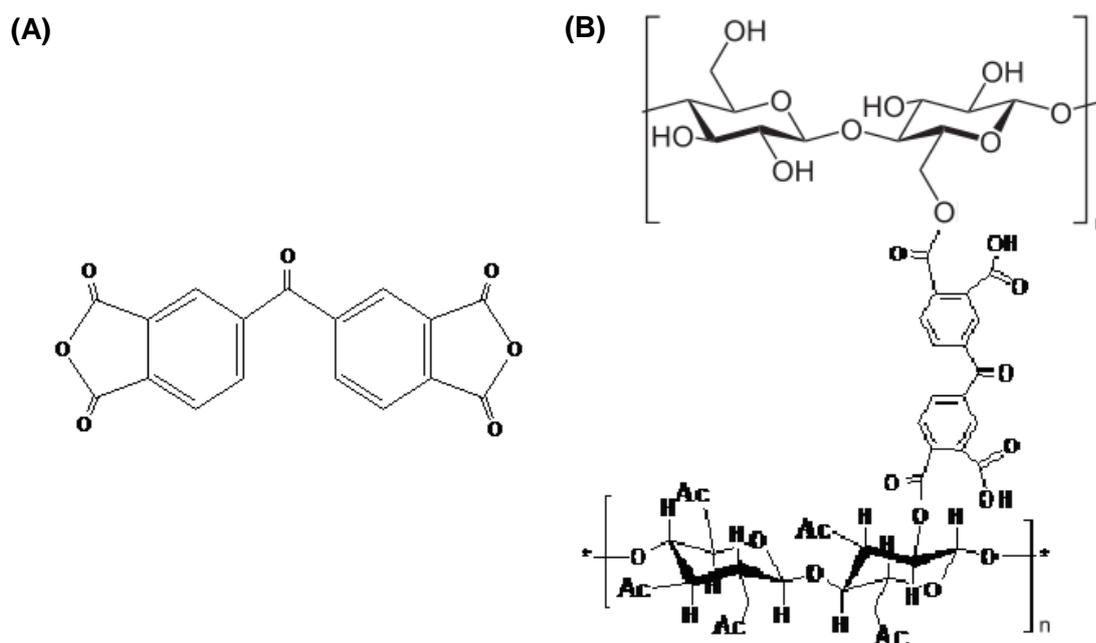
Com a reação de esterificação, os grupos hidroxilas superficiais dos *whiskers* são substituídos por radicais hidrofóbicos, alterando as propriedades das fibras e assim melhorando a compatibilidade com a matriz (ZIMNIEWSKA et al., 2011).

Ésteres como o propionato, butirato, maleico, fumarato, anidrido succínico e ftálico têm sido utilizados para modificar quimicamente a superfície

dos nanocristais de celulose e de fibras lignocelulósicas (ZIMNIEWSKA et al., 2011).

Neste trabalho, a reação de esterificação dos *whiskers* extraídos da *Typha domingensis* será realizada utilizando o dianidrido BTDA (dianidrido benzofenona tetracarboxílico ou ácido 3,3',4,4' – benzofenonetetracarboxílico 96%) (Figura 16 (A)). Após realizar a modificação superficial dos nanocristais de celulose com o dianidrido, estes serão adicionados a solução de AC. Acredita-se que ocorrerá outra reação envolvendo as hidroxilas livres do AC com as hidroxilas livres BTDA, conforme ilustrada na Figura 16 (B), esta reação é possível de ocorrer devido a bifuncionalidade do reagente.

Figura 16: Estrutura do dianidrido BTDA (A) e produto da reação de esterificação dos *whiskers* com BTDA e o AC (B).



Fonte: SIQUEIRA, 2008 (A) e BOTARO et al., 2011 - adaptado (B).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes: acetona, etanol, metanol, ciclohexano (Cinética Chemicals); ácido sulfúrico 95%, hidróxido de sódio, ácido acético, éter etílico (Ecibra); BTDA, clorito de sódio (Sigma-Aldrich); álcool cetílico (Synth) foram utilizados sem purificação prévia. O acetato de celulose foi fornecido pela Rhodia e passou pela etapa de purificação.

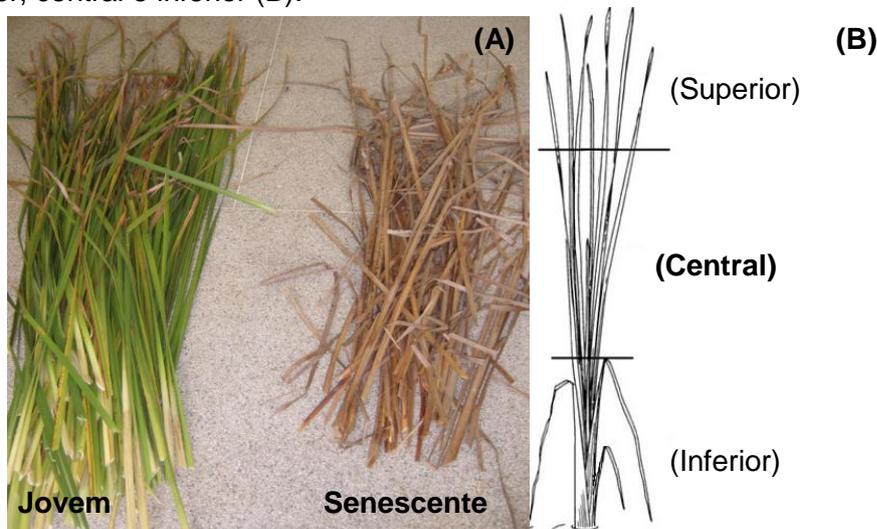
3.1. Fibras (Reforço)

3.1.1. Coleta das Folhas da Macrófita *Typha domingensis*

Inicialmente foram coletadas na região de Sorocaba - SP, folhas jovens e senescentes da macrófita *Typha domingensis* (Figura 17 (A)); estas folhas estavam em estágios diferentes de desenvolvimento e crescimento.

As folhas jovens e senescentes foram subdivididas em três regiões: a parte superior, a central e a inferior (Figura 17 (B)). Neste trabalho foram realizados experimentos com as partes centrais desta macrófita.

Figura 17: Folha jovem e senescente da *Typha domingensis* (A), subdivisão das folhas em parte superior, central e inferior (B).



Fonte: (A) Próprio autor, (B) Disponível em: <http://keys.lucidcentral.org/keys/aquariumplants2/Aquarium_&_Pond_Plants_of_the_World/key/Aquarium_&_Pond_Plants/Media/Html/Fact_sheets/typha.html> Acesso em: 10 de maio de 2011.

3.1.1.1. Pré-tratamento das Fibras

As partes centrais das folhas foram secas em estufa com circulação e renovação de ar (modelo 420, Nova Ética, Brasil) a $45 \pm 0,2^\circ\text{C}$ por 72h. Em seguida, as folhas secas foram trituradas em um moinho de rotor vertical com facas móveis e fixas (modelo MA-340, Marconi, Brasil). As fibras trituradas foram armazenadas em sacolas plásticas e mantidas em local seco e sem iluminação.

3.1.1.2. Caracterização Química das Partes Centrais, Jovem e Senescente, da *Typha domingensis*

Antes de iniciar as caracterizações químicas, as amostras (partes centrais, jovem e senescente) foram pesadas em uma balança analítica (SHIMADZU AY220, Marte, Brasil) e secas em estufa de esterilização e secagem (Nova ética, Brasil) a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ por 1h. Após a secagem as amostras

foram colocadas e mantidas no dessecador até alcançarem a temperatura ambiente. Todas as determinações foram realizadas em triplicatas.

3.1.1.2.1. Determinação do Teor de Cinzas

O teor de cinzas das fibras foi determinado pela norma TAPPI T211 om - 93.

Foi pesado 1,0g de amostra seca e adicionada em cadinho previamente calcinado a 600 °C. O cadinho foi aquecido em bico de Bunsen até que não houvesse chamas em seu interior. Este cadinho foi levado ao forno mufla (modelo LF0212, Jung, Brasil) a 600 °C por 3h. Após este intervalo, o cadinho foi colocado e mantido no dessecador até alcançar a temperatura ambiente, em seguida foi pesado.

O teor de cinzas das amostras foi determinado pela diferença entre as massas inicial e final, de acordo com a Equação 4:

$$\%Cinzas = \left(\frac{m_1}{m_2} \right) \times 100 \quad (4)$$

Onde: m_1 = massa (g) de cinzas, m_2 = massa (g) da amostra de taboa seca e $\%Cinzas$ = teor de cinzas em porcentagem.

3.1.1.2.2. Determinação do Teor de Extrativos Solúveis em Água

O teor de extrativos solúveis em água foi determinado pela norma TAPPI T212 om-98.

Foram pesados 5,0g de amostra seca e adicionada em 1000 mL de água deionizada. A solução foi mantida em aproximadamente 70°C sob agitação por 1h. Repetiu-se a operação trocando-se a água do sistema. Após este período de extração, a amostra foi filtrada e levada à estufa de

esterilização e secagem (Nova ética, Brasil) a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ por 12h. Após o período na estufa a amostra foi colocada no dessecador até alcançar a temperatura ambiente, em seguida foi pesada. Foi calculado o teor de extrativos solúveis em água a 70°C através da diferença de massas inicial e final conforme a Equação 5:

$$\%Ext.H_2O = \left(\frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \right) \times 100 \quad (5)$$

Onde: m_1 = massa (g) da amostra de taboa seca antes da extração, m_2 = massa (g) da amostra de taboa seca após a extração e $\%Ext.H_2O$ = Porcentagem do teor de extrativos solúveis das amostras de taboa em H_2O a 70°C .

3.1.1.2.3. Teor de Extrativos Solúveis em Etanol/Ciclohexano

O teor de extrativos solúveis em solventes orgânicos (etanol/ciclohexano) foi determinado pela norma TAPPI T207 om-93.

Foi pesado 1,0g de amostra seca, a qual foi extraída em um sistema Soxhlet, utilizando-se uma mistura de ciclohexano/etanol (1:1, v:v). O período de extração foi de 48h. Após esse período, a amostra foi retirada do extrator e levada à estufa de esterilização e secagem (Nova ética, Brasil) a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ por 12h. Após este período a amostra foi colocada e mantida no dessecador até alcançar a temperatura ambiente, em seguida a amostra foi pesada.

O teor de extrativos solúveis em ciclohexano/etanol foi calculado pela diferença de massa inicial e final, de acordo com a Equação 6:

$$\%Ext.etanol/cicloexano = \left(\frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \right) \times 100 \quad (6)$$

Onde: m_1 = massa (g) da amostra de taboa seca antes da extração, m_2 = massa (g) da amostra de taboa seca após a extração e $\%Ext.etanol/cicloexano$ =

Porcentagem do teor de extrativos solúveis das amostras de taboa em etanol/cicloexano 1:1 (v:v).

3.1.1.2.4. Determinação do Teor de Lignina Klason Insolúvel

O teor de lignina Klason insolúvel foi determinado pelo método TAPPI T222 om-02.

Foi pesado cerca de 1,0g de amostra seca e colocada em almofariz com 15 mL de ácido sulfúrico (72%). A mistura foi macerada cuidadosamente por 5 minutos e mantida em repouso por um período de 24h. Após este intervalo, a mistura foi transferida para um balão de 1L e o volume foi completado para 560 mL com água deionizada e o sistema foi mantido sob refluxo por 4h. A lignina insolúvel foi filtrada em um funil de Buchner. O filtrado foi coletado para a determinação da lignina solúvel. A lignina insolúvel contida no funil foi seca em estufa de esterilização e secagem (Nova ética, Brasil) a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ por 4h. Após este período a amostra foi colocada e mantida no dessecador até alcançar a temperatura ambiente, em seguida a amostra foi pesada.

A porcentagem de lignina Klason insolúvel foi determinada de acordo com a Equação 7:

$$\%Lignina = \left(\frac{m_1}{m_2} \right) \times 100 \quad (7)$$

Onde: m_1 = massa (g) de lignina Klason insolúvel seca, m_2 = massa (g) da amostra seca inicial e $\%Lignina$ = Porcentagem do teor de lignina insolúvel.

3.1.1.2.5. Determinação do Teor de Lignina Klason Solúvel

O filtrado obtido na análise do teor de lignina Klason insolúvel foi analisado através de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis segundo norma TAPPI T13 m-54, modificada e adaptada por Botaro (1996).

Para a realização desse ensaio, o filtrado obtido anteriormente foi diluído com água deionizada até que a concentração final de ácido sulfúrico fosse igual a $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Foi preparada uma solução de referência (branco) de ácido sulfúrico $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, a partir da solução 72%. Foram medidas as absorvâncias nos comprimentos de onda de 215 e 285nm, utilizando a espectroscopia na região do UV-visível em um espectrofotômetro UV-Vis (modelo Genesys 6, Thermo Scientific, USA).

A concentração de lignina Klason solúvel foi determinada de acordo com a Equação 8, baseada na Lei de Lambert Beer:

$$C_{(g/L)} = \frac{[4,53 \times (A_{215} - A_{280})]}{300} \quad (8)$$

Onde: $C_{(g/L)}$ = concentração em gramas/litro de Lignina Klason solúvel em amostras diluídas, A_{215} = valor da absorvância em 215nm e A_{280} = valor da absorvância em 280nm.

Foi medido o volume do filtrado e calculado através da concentração, a massa de lignina Klason solúvel. A porcentagem de lignina Klason solúvel foi determinada de acordo com a Equação 9:

$$\%Lignina = \left(\frac{m_1}{m_2} \right) \times 100 \quad (9)$$

Onde: m_1 = massa (g) de lignina Klason solúvel a partir da concentração, m_2 = massa (g) da amostra seca inicial e $\%Lignina$ = Porcentagem do teor de lignina solúvel.

3.1.1.2.6. Determinação do Teor de α - celulose

O teor de α - celulose foi determinado pela norma TAPPI T222 om-88.

Foi pesado 1,0 g de amostra seca e esta foi transferida para um béquer, onde foram adicionados 10 mL de solução aquosa de NaOH 17,5%. O sistema foi deixado sob repouso por 2 min e as fibras trituradas foram cuidadosamente maceradas por 8 minutos. Após este período foi acrescentado novamente 10 mL da solução de NaOH 17,5% e foi deixado em repouso por 20 minutos.

Em seguida foram acrescentados 40 mL de água deionizada e realizada a filtração à vácuo. O resíduo foi lavado com 200 mL de água deionizada, 20 mL de ácido acético 20% e novamente com 200 mL de água deionizada. A amostra retida no filtro foi levada à estufa de esterilização e secagem (Nova ética, Brasil) a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ por 24h. Após o período na estufa a amostra foi colocada no dessecador até alcançar a temperatura ambiente, em seguida foi pesada. O teor de α -celulose foi determinado de acordo com a Equação 10:

$$\% \alpha\text{-celulose} = (m_1/m_2) \times 100 \quad (10)$$

Onde: m_1 = massa (g) de α -celulose seca, m_2 = massa (g) de fibras secas e % α -celulose = Porcentagem do teor de α -celulose.

3.1.1.2.7. Determinação do Teor de Holoceluloses

O teor de holocelulose foi determinado pela norma TAPPI T257 om-85.

Em um erlenmeyer de 250 mL foram adicionados 3,0g de amostra de fibras secas, 120 mL de água deionizada, 1,0 mL de ácido acético glacial e 2,5g de clorito de sódio. O erlenmeyer foi tampado e mantido sob agitação e temperatura constante de 70°C por 1h. Após este período foram novamente adicionados 1,0 mL de ácido acético glacial e 2,5 g de clorito de sódio. O procedimento de adição de ácido acético glacial e clorito de sódio foi realizado mais uma vez totalizando três horas de agitação neste meio.

Em seguida, a mistura foi resfriada abaixo de 10°C em banho de gelo e filtrada à vácuo. A holocelulose (resíduo sólido) foi lavada com água deionizada até o filtrado apresentar-se incolor e a água utilizada na lavagem apresentar pH

neutro. Em seguida foram borrifados metanol. O resíduo foi seco em estufa de esterilização e secagem (Nova ética, Brasil) a $105 \pm 2^\circ\text{C}$. Após o período na estufa a amostra foi colocada no dessecador até alcançar a temperatura ambiente, em seguida foi pesada. O percentual de holocelulose foi obtido através da Equação 11:

$$\% \text{ de holocelulose} = (m_1/m_2) \times 100 \quad (11)$$

Onde: m_1 = massa de holocelulose (g) seca, m_2 = massa de fibras secas (g) e %holocelulose = Porcentagem do teor de holocelulose.

3.1.1.2.8. Determinação do Teor de Hemiceluloses

O teor de hemiceluloses foi determinado pela Equação 12. Utilizando-se as porcentagens de holocelulose e α -celulose determinadas nos itens 3.1.1.2.7 e 3.1.1.2.6 respectivamente (RAZERA, 2006).

$$\% \text{ de holocelulose} = \% \alpha\text{-celulose} + \% \text{ de hemicelulose} \quad (12)$$

3.1.2. Extração dos *Whiskers*

3.1.2.1. Branqueamento das Fibras da *Typha domingensis*

As fibras da *Typha domingensis*, jovem e senescente, foram branqueadas seguindo a metodologia descrita no item 3.1.1.2.7.

3.1.2.2. Tratamento Alcalino (Mercerização)

Após o branqueamento das fibras (metodologia descrita no item 3.1.1.2.7) estas passaram pelo tratamento alcalino.

As amostras branqueadas foram completamente submersas na solução alcalina de NaOH 2% e mantidas sob agitação constante a 80°C por 2h. Em seguida, as amostras foram filtradas a vácuo e lavadas com água deionizada. O procedimento descrito acima foi repetido por mais três vezes e após a última lavagem com água deionizada as amostras foram armazenadas sob refrigeração na geladeira (SIQUEIRA, 2008).

3.1.2.3. Hidrólise Ácida - Extração dos *Whiskers*

Após a etapa de branqueamento seguido pelo tratamento alcalino, as amostras foram submetidas à hidrólise ácida.

Para cada 1g de celulose foram adicionados 17,5 ml de uma solução de ácido sulfúrico 34% (m/v). Estas foram mantidas sob agitação constante a 80° por 17 minutos. Após o período de reação foram adicionados cubos de gelo de água Milli-Q, em seguida a solução foi centrifugada (centrífuga modelo 80-2B, Centribio, Brasil) a 4000 rpm por 15 minutos. Foi descartado o sobrenadante, o precipitado foi colocado em uma tripa de boi e seguiu-se com a etapa de diálise (item 3.1.2.4)

O cálculo de rendimento dos *whiskers* é dado pela Equação 13.

$$\text{Rendimento (\%)} = (m_f / m_i) \times 100 \quad (13)$$

Onde: m_f = massa de *whiskers*, m_i = massa da polpa branqueada.

3.1.2.4. Diálise

O precipitado obtido após a centrifugação (3.1.2.3 Hidrólise ácida – obtenção dos whiskers) foi colocado em uma tripa de boi, ambas as extremidades da tripa foram presas com barbante. A tripa foi colocada em um béquer de 3 L contendo água deionizada. A água foi trocada a cada 2h até alcançar o pH próximo ao pH da água deionizada.

Em seguida, os *whiskers* foram retirados da tripa e armazenados em tubos falcon e a esta solução foram adicionadas três gotas de clorofórmio com o intuito de evitar o aparecimento de fungos. Em seguida os tubos foram tampados e armazenados sobre refrigeração.

3.1.2.5. Modificação Química de Superfície dos *Whiskers* (Senescente) com BTDA (Dianidrido Benzofenona Tetracarboxílico ou Dianidrido 3,3',4,4' – benzofenonetetracarboxílico 96%)

Após obtenção dos *whiskers*, a superfície destes foi modificada através de reação com BTDA.

Inicialmente os whiskers foram submetidos à alteração de meio reacional através do procedimento de troca de solvente. Os nanocristais de celulose previamente mantidos em solução aquosa foram centrifugados (centrífuga modelo 80-2B, Centribio, Brasil) a 3000 rpm por 30 minutos. Em seguida retirou-se a parte aquosa e inseriu acetona, centrifugou-se (centrífuga modelo 80-2B, Centribio, Brasil) a 3000 rpm por 30 minutos. Esta última etapa foi repetida por mais 2 vezes. A troca de solvente foi necessária; uma vez que, o reagente BTDA é reativo com moléculas de água.

A solução de whiskers em acetona foi ultrasonicada (Cuba de Ultrasom modelo USC - 750, Unique, Brasil) por 5 minutos, frequência de 40 Hz. Em um balão de fundo redondo, foram adicionados 0,5g de *whiskers* e BTDA (solução 10% em acetona). O balão foi tampado e em seguida foi injetado na solução gás nitrogênio com a pressão de 2,5 psi durante 10 minutos.

Foi montado um sistema de refluxo, a solução foi mantida sob agitação a temperatura ambiente por 18h. Após este período a solução foi centrifugada (centrífuga modelo 80-2B, Centribio, Brasil) a 3000 rpm por 30 minutos, o sobrenadante foi removido e em seguida foi completado o volume com acetona e realizada uma nova centrifugação; este procedimento foi repetido por mais 2 vezes. A solução foi armazenada em um recipiente sob refrigeração (SIQUEIRA, et al., 2010 - Adaptado).

3.2. Acetato de Celulose (Matriz)

3.2.1. Purificação do Acetato de Celulose

Em um béquer foi adicionado o acetato de celulose e o éter etílico, o solvente foi adicionado até cobrir totalmente o acetato. Após trinta minutos, o éter foi removido e em seguida foi adicionado o etanol. A solução foi mantida sobre agitação magnética por 1h. Após este período o etanol foi removido e o acetato foi lavado com água deionizada.

O acetato de celulose foi submerso em água e mantido sob agitação por 3h a 80°C, em seguida a água foi removida e o acetato foi seco em estufa a vácuo (modelo Q819V, Quimis, Brasil) sob vácuo de 625 mmHg, a 80°C, por 24h (GOCHO, 2000).

3.2.2. Determinação do Grau de Substituição (GS) do Acetato de Celulose

Foi adicionado 5 mL de hidróxido de sódio $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ e 5 mL de etanol a 0,1 g de acetato de celulose. Após 24 horas foi adicionado 10 mL de ácido

clorídrico ($0,25 \text{ mol.L}^{-1}$) e a solução foi mantida em repouso por mais 30 minutos.

Em seguida a solução foi retrotitulada com hidróxido de sódio padronizado com biftalato de potássio, utilizando-se fenolftaleína como indicador.

A determinação do grau de substituição (GS) por via química foi baseada na determinação da porcentagem (% m/m) de grupos acetila (GA) que foram substituídos na cadeia celulósica.

Ou seja, o GS é determinado a partir do valor de GA pelas Equações 14 e 15 (CERQUEIRA, et al. 2010).

$$GA = \frac{[V_b \mu_b - V_a \mu_a] \times 43 \times 100}{m_{ac}} \quad (14)$$

$$GS = \frac{162 \times GA}{43 \times 100 - 42 \times GA} \times 100 \quad (15)$$

Onde: V_b é a soma do hidróxido de sódio adicionado no procedimento e gasto na titulação,

V_a é o volume de ácido clorídrico adicionado,

μ_a e μ_b são a molaridade das soluções de ácido clorídrico e hidróxido de sódio, respectivamente,

m_{ac} é a massa de acetato de sódio utilizada.

3.3. Preparação dos Filmes pela Técnica de *Casting*

3.3.1. Preparação dos Filmes de Acetato de Celulose Puro

Em um béquer foi adicionado acetato de celulose e acetona (2% m/v). Em seguida o béquer foi tampado e mantido sob agitação a temperatura ambiente. Após a total solubilização, a solução foi vertida em placa de Petri (100 x 20 mm). A placa foi tampada e mantida sob temperatura ambiente por aproximadamente 72h, após este período o filme seco foi armazenado em saco plástico em um ambiente seco.

3.3.2. Preparação dos Nanocompósitos – *Whiskers* não modificados quimicamente

Foram preparados nanocompósitos com concentrações 0,43%, 0,51%, 1,1%, 1,87%, 3%, 4%, 5% e 6% de *whiskers*. Estas concentrações de *whiskers* foram determinadas a partir do cálculo da Equação 1 com os valores obtidos experimentalmente presentes na Tabela 12.

Estes filmes foram preparados sem o uso do ultrassom utilizando os *whiskers* extraídos da parte central jovem e senescente nas concentrações citadas acima. E também foram preparados nanocompósitos com ultrassom e com ultrassom e álcool cetílico utilizando somente os *whiskers* extraídos da parte central senescente nas mesmas concentrações já citadas.

Inicialmente os *whiskers* passaram por uma troca de solvente. Os nanocristais de celulose previamente mantidos em solução aquosa foram centrifugados (centrífuga modelo 80-2B, Centribio, Brasil) a 3000 rpm por 30 minutos. Em seguida retirou-se a parte aquosa e inseriu acetona, centrifugou-se (centrífuga modelo 80-2B, Centribio, Brasil) a 3000 rpm por 30 minutos. Esta última etapa foi repetida por mais 2 vezes.

Em um béquer foram adicionados acetato de celulose e acetona (2% m/v), em seguida o béquer foi tampado com filme plástico. A solubilização foi realizada sob agitação constante e em temperatura ambiente. Após a dissolução, foram adicionados os *whiskers* (sem ultrassom), manteve-se a solução sob agitação constante durante 20 minutos. A solução foi vertida em placa de Petri (100 x 20 mm) onde permaneceu a temperatura ambiente até a total secagem por aproximadamente 72h.

Foram obtidos também nanocompósitos contendo *whiskers* tratados com ultrassom. Os *whiskers*, em solução de acetona, foram previamente ultrasonicados (Cuba de Ultrassom modelo USC - 750, Unique, Brasil) por 5 minutos com frequência de 40 Hz, e após a total dissolução do acetato de celulose em acetona a solução dos nanocristais foi adicionada a esta solução de acetato, onde a solução total foi mantida sob agitação constante durante 20 minutos, e em seguida foi vertida em placa de Petri (100 x 20 mm) e permaneceu a temperatura ambiente até a total secagem por aproximadamente 72h.

Para os nanocompósitos contendo *whiskers* com ultrassom e álcool. Inicialmente foram preparadas 3 soluções diferentes. A primeira foi *whiskers* e álcool cetílico na proporção 1:1 em mol. A segunda foi AC e álcool cetílico na proporção 1:1 em mol. E a terceira foi de AC e álcool e *whiskers* e álcool na proporção de 1:1 mol. Estas soluções foram mantidas sob agitação por 90 min a temperatura ambiente. Em seguida as soluções foram ultrasonicadas (Cuba de Ultrassom modelo USC - 750, Unique, Brasil) por 5 minutos em uma frequência de 40Hz e após a total dissolução do acetato de celulose (com e sem o álcool cetílico), as soluções dos nanocristais (com e sem álcool) ultrasonicadas foram adicionadas as soluções de acetato, a solução total foi mantida sob agitação constante durante 20 minutos. Estas foram vertida em placas de Petri (100 x 20 mm) onde permaneceram a temperatura ambiente até a total secagem (por aproximadamente 72h).

3.3.3. Preparação dos Nanocompósitos – *Whiskers* com Modificação Química de superfície

Foram preparados nanocompósitos com concentrações 0,43%, 1,1%, 1,87%, 3%, 4%, 5% e 6% de *whiskers* (senescente) modificados com BTDA.

Em um béquer foram adicionados acetato de celulose e acetona (2% m/v), em seguida o béquer foi tampado com filme plástico. A solubilização foi realizada sob agitação constante e em temperatura ambiente. Após a dissolução, foram adicionados os *whiskers* modificados superficialmente com BTDA. Esta solução total foi mantida sob agitação constante durante 20 minutos. A solução foi vertida em placa de Petri e permaneceu a temperatura ambiente até a total secagem por aproximadamente 72h.

3.4. Métodos de Caracterização das Fibras, dos *Whiskers*, do Filme de Acetato de Celulose e dos Nanocompósitos

As técnicas a seguir foram utilizadas para caracterizar as fibras jovem e senescente (parte central), os *whiskers* (jovem e senescente – parte central com e sem modificação com o BTDA), o filme de acetato de celulose e os nanocompósitos contendo *whiskers* com e sem modificação superficial.

3.4.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Foram realizadas as análises para identificar as bandas características presentes nas amostras.

Para as fibras brutas (com e sem branqueamento), os *whiskers* (com e sem modificação com o BTDA) e o BTDA foram preparadas pastilhas com KBr, na proporção de 1:100 respectivamente. Para os filmes de nanocompósitos e o

filme de AC, foram cortadas amostras do filme e estes foram analisados diretamente, sem o preparo de pastilhas.

As análises foram realizadas em um equipamento Nicolet IR 200 (Thermo Scientific, USA), com resolução de 4 cm^{-1} e 64 scans. Os espectros foram obtidos através do Ominic software (Thermo Scientific, USA) e foram tratados no Origin Pro 8.0.

3.4.2. Termogravimetria (TG)

A estabilidade térmica das amostras foi obtida utilizando o aparelho TA-51 (Shimadzu Scientific Instruments, Japan). Foram pesadas amostras de aproximadamente 20 mg. As medidas foram realizadas com porta-amostra de platina, razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sob fluxo de atmosfera de nitrogênio $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ em um intervalo de 25° até 1000°C . A temperatura inicial de degradação (T_i) e a temperatura final de degradação (T_f) foram determinadas utilizando as curvas DTG, os valores anotados correspondem as temperaturas no ponto em que os patamares de massa deixavam de ser constantes (T_i) e voltavam a ser constante para a T_f .

3.4.3. Análises de Difração de Raios – X (DRX)

Análises de difração de raios-X foram realizadas para avaliar o índice de cristalinidade das amostras.

Foi utilizado o difratômetro Carl-Zeis-Jena–UDR6 a uma velocidade de $1,2^{\circ}/\text{min}$, no intervalo de 5° a 70° (2θ).

O cálculo do índice de cristalinidade (I_c) destas amostras foram realizados de acordo com o método proposto por Segal e colaboradores (1959) segundo a Equação 16:

$$I_c = (I_{002} - I_{am}) / I_{002} \times 100 \quad (16)$$

Onde: I_{002} = intensidade no máximo de difração (fase amorfa e cristalina); I_{am} = intensidade de difração a 18° (2θ) (fase amorfa).

3.4.4. Ensaios Mecânicos

3.4.4.1. Ensaio de Tração

Foi utilizado o equipamento DMTA (modelo Q 800, TA Instruments, USA), com a garra do tipo *Tension film*. Foi aplicado uma pré-carga de 1,0 N, uma rampa de força de $0,5\text{N}\cdot\text{min}^{-1}$ até 18N a temperatura ambiente. Os corpos de prova possuíam dimensões (comprimento/largura/espessura) de: 10,10/5,5/0,04 mm. Foram realizados cinco ensaios para cada tipo de material (ALMEIDA, 2009).

3.4.4.2. Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

Foi utilizado o equipamento DMTA (modelo Q 800, TA Instruments, USA), com a garra do tipo *Tension film*. Os corpos de prova possuíam dimensões (comprimento/largura/espessura) de: 10,10/5,5/0,04 mm. Foi aplicada uma frequência 1Hz, pré-carga 0,15N, amplitude de $4000\mu\text{m}$ e uma razão de aquecimento de $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, de 40 a 270°C (ALMEIDA, 2009).

3.4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de morfologia das fibras naturais e branqueadas foram realizadas utilizando o MEV. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura LEO 440 ZEISS/LEICA. As amostras foram colocadas em porta-amostras de alumínio, recobertas com fina camada de material condutor (ouro), utilizando-se para o recobrimento o equipamento Coating System MED 020 BAL-TEC.

3.4.6. Microscopia de Força Atômica (AFM)

A caracterização morfológica dos *whiskers*, dos filmes de nanocompósitos e do AC foram obtidas utilizando o equipamento Multimode AFM Nanoscope-3a (Digital Instruments, USA). A preparação das amostras dos *whiskers* envolveu a dupla clivagem da folha da mica seguida pelo gotejamento da amostra nesta superfície.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Fase Reforço

4.1.1. *Typha domingensis*

4.1.1.1. Caracterização Química

As caracterizações químicas das partes centrais das folhas, jovem e senescente, encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: Caracterização química da *Typha domingensis*

Caracterização	<i>Typha domingensis</i> jovem (%)	<i>Typha domingensis</i> senescente (%)
Cinzas	8,35 ± 0,20	4,77 ± 0,14
Umidade	8,25 ± 0,08	9,76 ± 0,55
Extrativos solúveis em água	25,21 ± 0,69	13,80 ± 1,52
α-celulose	50,16 ± 1,09	68,44 ± 2,84
Extrativos solúveis em cicloexano/etanol	11,54 ± 1,33	6,14 ± 2,19
Lignina Klason insolúvel	21,15 ± 2,21	24,67 ± 2,16
Lignina Klason solúvel	0,10 ± 0,03	0,01184 ± 0,00009
Holocelulose	61,64 ± 0,65	71,64 ± 1,54
Hemiceluloses	11,48 ± 0,22	3,20 ± 0,65

Foram aplicados dois testes estatísticos; o teste de Dixon e o teste t combinado. Aplicando o teste de Dixon alguns valores obtidos experimentalmente puderam ser eliminados tornando a análise mais precisa. O teste t-combinado possibilitou observar que há diferença significativa entre as

partes centrais, jovem e senescente, em algumas determinações, conforme demonstrado na Tabela 2. Ambos os testes foram realizados com um número amostral de três valores (n=3) e confiabilidade de 95%. Novas triplicatas foram realizadas quando alguns valores foram excluídos pelo teste de Dixon, mantendo-se o n=3 para o cálculo da média e do desvio padrão.

Tabela 2: Resultados do teste t-combinado das amostras, jovem e senescente. O símbolo (+) significa que há diferença e (-) que não há diferença significativa.

Caracterização	t-combinado
Cinzas	+
Umidade	+
Extrativos solúveis em água	+
α -celulose	+
Extrativos solúveis em cicloexano/etanol	-
Lignina Klason insolúvel	-
Lignina Klason solúvel	+
Holocelulose	+
Hemiceluloses	+

Uma possível explicação para a diferença observada nos teores de cinzas das partes centrais das folhas jovem e senescente (jovem: $8,35 \pm 0,20$ e senescente: $4,77 \pm 0,14$) é a idade da planta e seu estágio de desenvolvimento. As folhas jovens estão crescendo e absorvendo os minerais, por isso apresentaram maior concentração no teor de cinzas e, já nas folhas senescentes há a diluição e translocação dos minerais para outras regiões da planta o que resultou em concentração de cinza inferior ao se comparar com a jovem (HICROCE e MASCARENHAS, 1977).

O processo de senescência em células vegetais resulta em diversas mudanças fisiológicas e bioquímicas. Neste estágio há o aumento da atividade de enzimas, a degradação de amido e clorofila, as modificações nas membranas, o aumento do processo respiratório, o aumento da produção de etileno, a perda da permeabilidade da parede celular e a redução no peso da

matéria fresca, devido à perda de minerais, provocada pela perda de água (BARBOSA et al., 2006).

Os valores obtidos experimentalmente para os teores de umidade foram: parte central jovem: $8,25 \pm 0,08$ e senescente: $9,76 \pm 0,55$. As celuloses e hemiceluloses são as macromoléculas hidrofílicas presentes nas fibras, e estas são as responsáveis pela absorção da umidade. Ao observar o teor de holocelulose (α - celulose e hemicelulose) das fibras senescentes é notável que estas apresentam 10% a mais que o teor das fibras jovens, o que resulta em maiores concentrações de hidroxilas livres para absorver água; por isso o valor de teor de umidade das fibras senescentes foi maior se comparado com a parte jovem.

Os extrativos solúveis em água apresentaram diferença significativa entre as amostras jovem e senescente (jovem: $25,21 \pm 0,69$ e senescente: $13,80 \pm 1,52$), também devido ao estágio da planta. Na senescência, as folhas perdem os minerais e a matéria fresca, pois estes são translocados para outras regiões das plantas, provavelmente devido a esta translocação a porcentagem dos extrativos solúveis em água apresentou-se inferior para as folhas senescentes. No processo de extração dos solúveis em água são removidos polissacarídeos de baixa massa molar, impurezas inorgânicas (minerais), proteínas, alcalóides e algumas polioses (HICROCE e MASCARENHAS, 1977; SIQUEIRA, 2008; XU, 2010; KLOCK et al., 2005).

Os resultados para α -celulose (jovem: $50,16 \pm 1,09$ e senescente: $68,44 \pm 2,84$), podem ser atribuídos aos diferentes estágios de desenvolvimento das folhas jovens. As amostras foram coletadas em diferentes estágios de crescimento, isto foi observado pela diferença de comprimentos e tonalidades das folhas, a partir destas observações é provável que a diferença nos teores de α -celulose seja decorrente das camadas das paredes celulares ainda estarem sendo formadas e microfibrilas de celulose ainda estarem em processo de deposição nas paredes celulares quando estas amostras foram coletadas.

A diferença observada no teor de holocelulose (jovem: $61,64 \pm 0,65$ e senescente: $71,64 \pm 1,54$), deve-se aos diferentes estágios de desenvolvimento das folhas jovens. Assim como a diferença no teor de hemiceluloses também

se deve aos diferentes estágios de desenvolvimento da planta jovem (jovem: $11,48 \pm 0,22$ e senescente: $3,20 \pm 0,65$).

O teor de lignina Klason solúvel também apresentou diferença significativa entre as amostras jovem e senescente (jovem: $0,10 \pm 0,03$ e senescente: $0,01184 \pm 0,00009$). Provavelmente, o processo da senescência tenha resultado na diferença entre os teores de lignina Klason solúvel, a macromolécula presente nesta etapa de desenvolvimento da planta é a lignina com maiores concentrações de entrecruzamento de cadeias, o que resulta em moléculas menos solúveis em meio aquoso, apresentando diferença significativa entre as amostras.

O teor de lignina Klason insolúvel não apresentou diferença significativa (jovem: $21,15 \pm 2,21$ e senescente: $24,67 \pm 2,16$) e em sua totalidade o teor de lignina na amostra jovem é 21, 25% e senescente é 24,68%.

O teor de extrativos solúveis em etanol/ciclohexano não apresentou diferença significativa (jovem: $11,54 \pm 1,33$ e senescente: $6,14 \pm 2,19$), o qual pode ser atribuído a carácter hidrofóbico dos extrativos. No estágio de senescência, as folhas perdem a matéria fresca provocada pela perda de água, como os extrativos solúveis em etanol/ciclohexano são componentes praticamente insolúveis em água eles não são translocados com a água. No processo de extração dos solúveis em ciclohexano/etanol são extraídos ácidos graxos, óleos, gorduras, ceras, resinas, ácidos resinosos, esteróis, pigmentos coloridos, flobafenos, taninos, estilbenos (HICROCE e MASCARENHAS, 1977; SIQUEIRA, 2008; KLOCK et al., 2005).

Na Tabela 3 observam-se alguns dados das caracterizações química já demonstrado na Tabela 1 junto com dados relatados na literatura (CARMONA et al., 2011 e OLIVEIRA, 2010).

Tabela 3: Caracterização química da *Typha domingensis* comparada com a literatura

		Cinzas	Umidade	Lignina	α - celulose	Hemiceluloses
Parte central	Jovem	8,35 \pm 0,20	8,25 \pm 0,08	21,15 \pm 2,21	50,16 \pm 1,09	11,48 \pm 0,44
	Senescente	4,77 \pm 0,14	9,76 \pm 0,55	24,67 \pm 2,16	68,44 \pm 2,84	3,2 \pm 1,3
CARMONA et al., 2011		---	---	33,1 \pm 3,9	51,8 \pm 1,2	19,5 \pm 1,2
OLIVEIRA, 2010		3,61	6,25	9,07	36,26	26,10

A partir da Tabela 3 é possível observar que há diferença entre os teores obtidos nos diferentes estudos. Isto ocorre devido alguns fatores como diferenças dos parâmetros climáticos e geográficos, temperatura, altitude, direção do vento, pluviosidade, tipo de solo (fator que pode impor limitações ao crescimento da planta pela capacidade de suprir as necessidades de nutrientes, água e oxigênio) época e idade da planta. Danos mecânicos e ataques de pragas influenciam na concentração de nutrientes dos vegetais (HICROCE e MASCARENHAS, 1977; IMHOFF et al., 2000; OLIVEIRA et al., 2005).

Na Tabela 4 é possível observar valores de teores de celulose, hemicelulose, lignina e extrativos para diferentes fontes lignocelulósicas (GURGEL, 2007).

Tabela 4: Composição química de algumas fibras lignocelulósicas

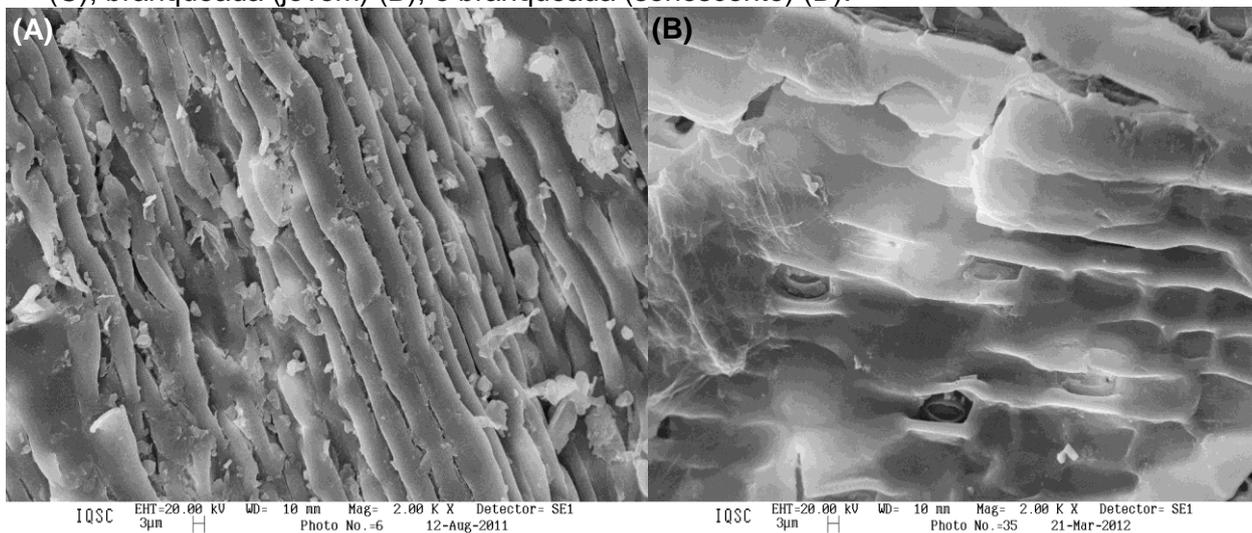
Fonte	Composição (%)			
	Celulose	Hemiceluloses	Lignina	Extrativos
Palha de trigo	30	50	15	5
Bagaço de cana	40	30	20	10
Madeira macias	40-44	25-29	25-31	1-5
Madeiras duras	43-47	25-35	16-24	2-8
Linho (macerada)	71,2	20,6	2,2	6
Juta	71,5	13,6	13,1	1,8
Sisal	77,6	4-8	13,1	1,8
Rami	76,2	16,7	0,7	6,4
Algodão	95	2	0,9	0,4

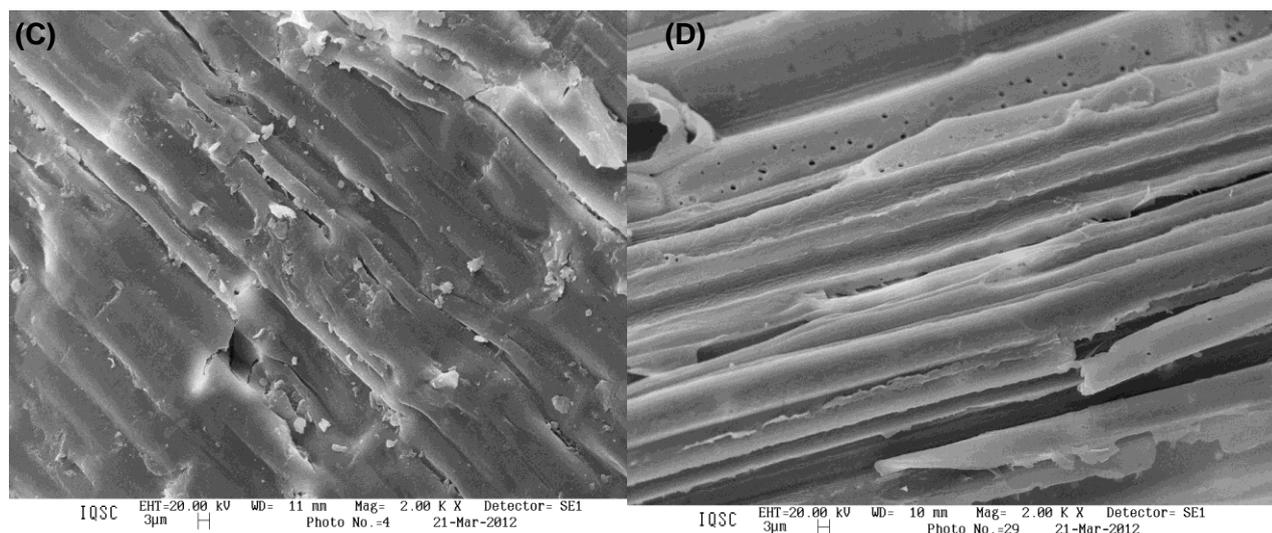
A partir das Tabelas 1 e 4 é possível observar que a *Typha domingensis* possui teores de celulose próximos aos do linho, juta, sisal e rami.

4.1.1.2. Análise Morfológica

As micrografias obtidas por MEV das superfícies das fibras jovens e senescentes, antes e após branqueamento são apresentadas na Figura 18 .

Figura 18: Micrografia por MEV da superfície da fibra natural jovem (A) e senescente (C), branqueada (jovem) (B), e branqueada (senescente) (D).





O branqueamento realizado na fibra corresponde à mesma metodologia utilizada para determinar o teor de holocelulose. Neste processo há a deslignificação da fibra, resultando na somatória das quantidades de celulose e de hemiceluloses, onde há pouca perda de polissacarídeos, pouca degradação oxidativa e hidrolítica da celulose. Neste procedimento as fibras jovens e senescentes foram submetidas à reação com clorito de sódio em meio ácido, que ocorre com a liberação de dióxido de cloro em meio reacional, e irá promover a oxidação da lignina liberando produtos solúveis em água. No final do processo há uma baixa concentração de lignina residual (SIQUEIRA, 2008; KLOCK et al., 2005).

As micrografias obtidas após tratamento de branqueamento (Figura 18 (B) e (D)) mostram as fibras com menor rugosidade e com menor teor de sólidos agregados superficialmente. Há maior homogeneidade na superfície quando comparada com as fibras antes do branqueamento (Figura 18 (A) e (C)). Esta homogeneidade é devido à remoção de polissacarídeos de baixa massa molar, impurezas inorgânicas (minerais), proteínas, alcalóides além da remoção parcial da lignina (SIQUEIRA, 2008; XU, 2010; KLOCK et al., 2005).

Pode ser observado também que a integridade superficial das microfibras foi preservada após a etapa de branqueamento.

4.1.1.3. Análise de Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR permitem o acompanhamento de possíveis alterações ocorridas nas estruturas das fibras naturais, por exemplo, após tratamentos físico-químicos. As Figuras 19 e 20 apresentam, respectivamente, os espectros das amostras jovem e senescente, antes e após o branqueamento. Na Tabela 5 encontram-se valores de bandas características presentes na celulose, hemiceluloses, lignina e extrativos.

Figura 19: Espectros de FTIR da amostra jovem antes e após branqueamento.

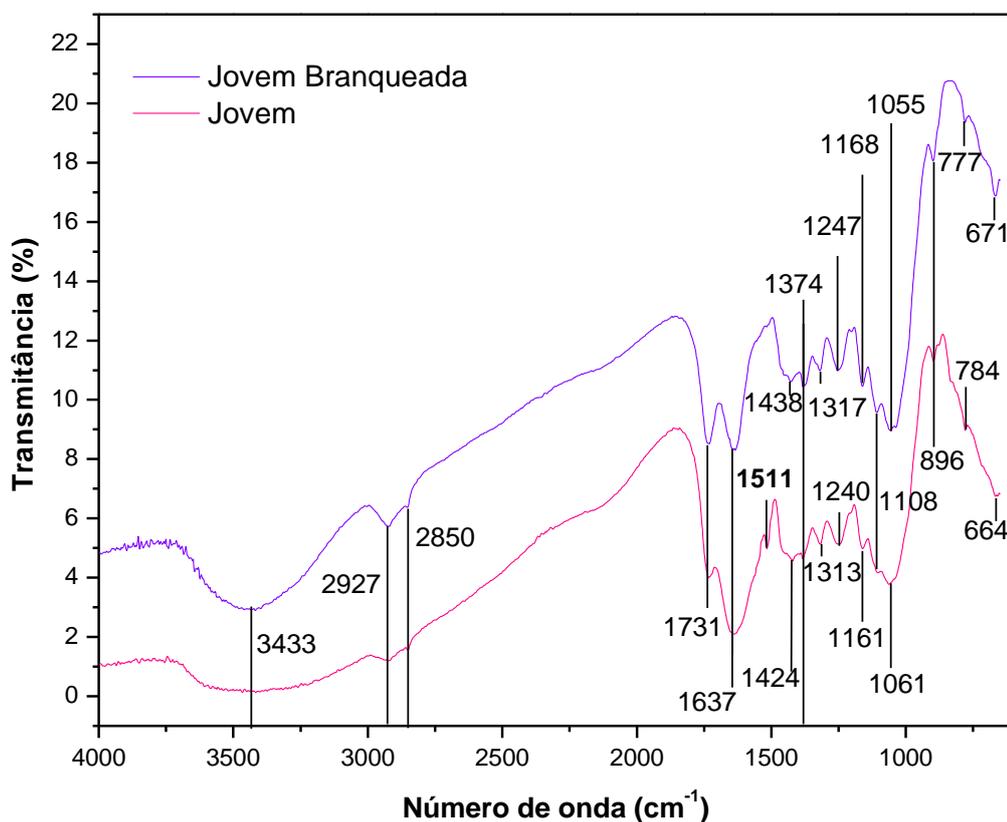


Figura 20: Espectros de FTIR da amostra senescentes antes e após branqueamento.

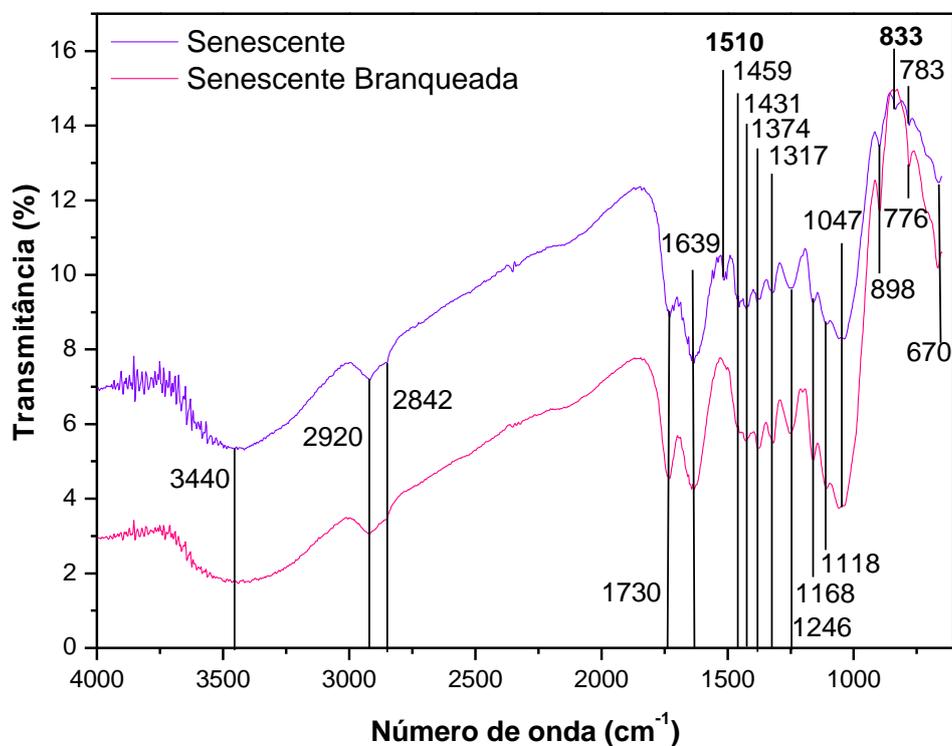


Tabela 5: Bandas características observadas nos espectros de FTIR (GURGEL, 2007; REN e SUN, 2010; PENG et al., 2010; SILVERSTEIN et al., 2006; ALMEIDA, 2009)

Atribuições	ν (cm ⁻¹) Jovem	ν (cm ⁻¹) Jovem Branqueada	ν (cm ⁻¹) Senescente	ν (cm ⁻¹) Senescente Branqueada
γ OH intra e intermolecular – celulose e hemiceluloses	3433	3433	3440	3440
γ CH – celulose, triglicerídeos, ésteres, ácidos graxos, ácidos resinosos e esteróis	2927	2927	2920	2920
γ CH ₂ assimétrico – hemiceluloses, triglicerídeos, ácidos graxos, ácidos resinosos e esteróis	2850	2850	2842	2842
Vibrações de valência de C=O de grupos acetil e grupos COOH. γ de C=O em cetonas não conjugadas carbonilas e outros grupos éster (frequentemente originada de	1731	1731	1730	1730

carboidratos) aldeídos conjugados, ácidos carboxílicos e triglicerídeos.				
Adsorção de água	1637	1637	1639	1639
Vibração do anel aromático presentes na lignina	1511	--	1510	--
δ CH ₂ simétrico de celulose, hemiceluloses, δ CH ₂ e CH ₃ de triglicerídeos e ácidos graxos	1424	1438	1431	1431
γ CH ₂ simétrico no anel pirano; δ OH no plano	--	--	1459	1459
δ CH – celulose e hemiceluloses e lignina e δ OH fenólico – lignina	1374	1374	1374	1374
δ CH ₂ – celulose, vibração de estiramento OH fenólico – lignina	1313	1317	1317	1317
δ COH no plano – celulose, vibração C-H aromático – lignina	1240	1247	1246	1246
γ COC de ligação β -glucosídica – celulose	1161	1168	1168	1168
γ assimétrico C-OH do anel das xilana – hemiceluloses, vibração de valência assimétrica de anel aromático - lignina, γ CC e CO de celulose	1108	1108	1118	1118
γ assimétrico COC (cadeia de arabinose) – hemiceluloses e γ anti-simétrico COC - celulose	1061	1055	1047	1047
γ COC de ligação β -glucosídica, γ CCO e γ CCH – celulose	896	896	898	898
γ CC de triglicerídeos e ácidos graxos	--	--	833	--
Absorção de alcenos trissubstituído, δ CH fora do plano de aromáticos substituídos – lignina	783	777	783	776
γ COH fora do plano – celulose	664	671	670	670

Nota: γ : estiramento e δ : deformação.

A partir da análise dos dados contidos na Tabela 5 e dos espectros de FTIR das Figuras 19 e 20 pôde-se concluir que parte da lignina foi removida com o branqueamento, uma vez que a banda típica desta macromolécula em aproximadamente 1510 cm^{-1} não foi observada em ambas as amostras branqueadas, jovem e senescente (GURGEL, 2007).

Outras bandas características da lignina também apresentaram redução em suas áreas após o branqueamento confirmando a remoção parcial da lignina em ambas as amostras branqueadas, jovem e senescente, estas reduções estão sendo apresentadas na Tabela 6 (GURGEL, 2007):

Tabela 6: Bandas características de lignina das amostras jovem e senescente e os respectivos valores das reduções de área após o branqueamento.

Atribuições	Redução de área - fibra jovem (%)	Redução de área - fibra senescente (%)
δ COH no plano – celulose, vibração C-H aromático – lignina	43,52	42,25
δ CH – celulose e hemiceluloses e lignina e δ OH fenólico – lignina	42,04	--
δ CH ₂ – celulose, vibração de estiramento OH fenólico – lignina	41,40	--
γ assimétrico C-OH do anel das xilana – hemiceluloses, vibração de valência assimétrica de anel aromático - lignina, γ CC e CO de celulose	42,24	7,31

4.1.1.4. Termogravimetria (TG)

Através das curvas TG e DTG das fibras antes a após o branqueamento, Figuras 21 (A) e (B), podem ser observados quatro eventos térmicos identificados como I, II, III e IV. Na Tabela 7 estão apresentados os valores de temperatura inicial de degradação (T_i), temperatura final de degradação (T_f), temperatura do pico (T_{pico}) e a porcentagem de perda de massa em cada evento.

Figura 21: Curvas TG das amostras branqueadas e natural, correspondente as partes centrais jovem e senescente da *Typha domingensis*. Razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sob fluxo de atmosfera de nitrogênio $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (A), -DTG (B).

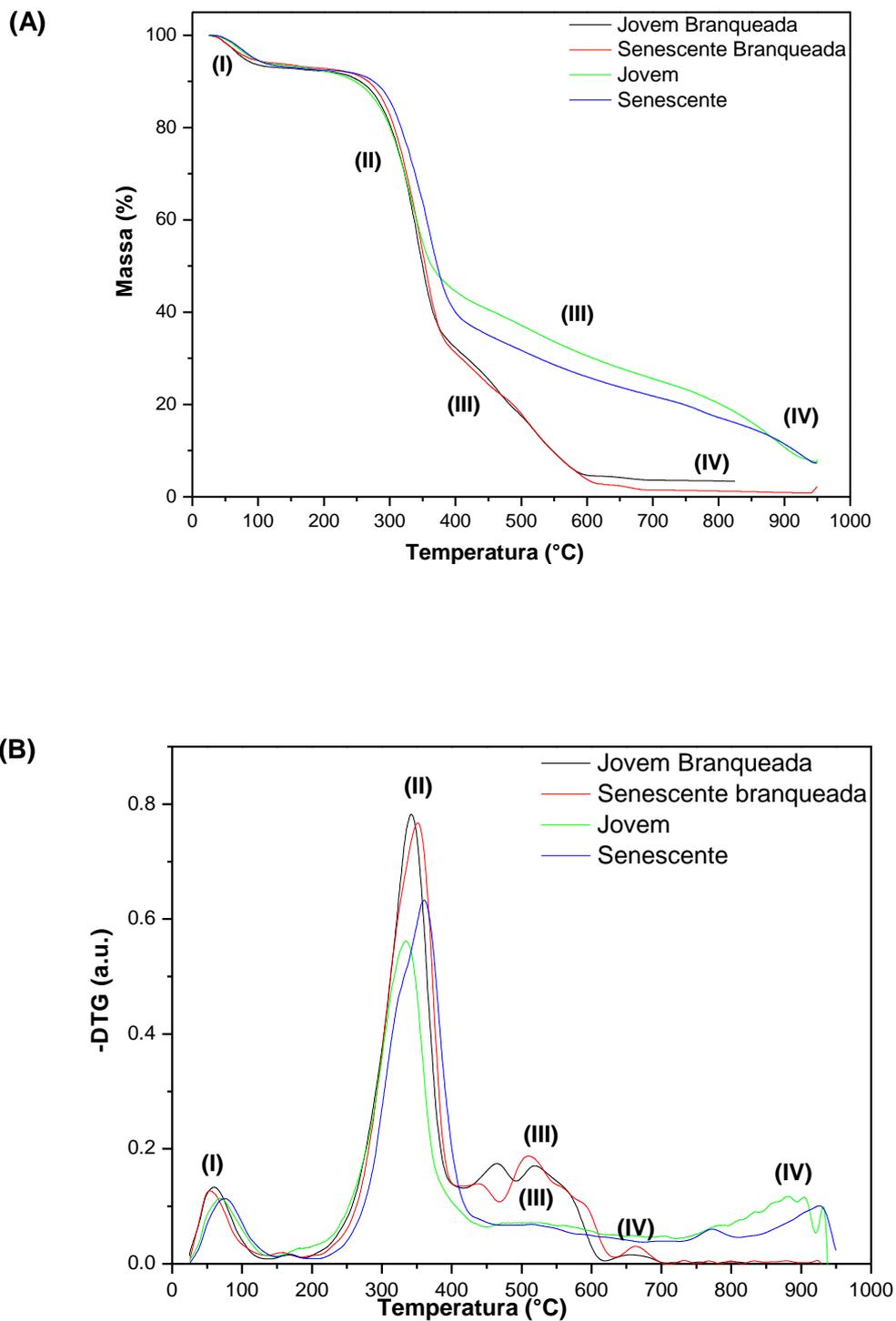


Tabela 7: Valores de temperatura inicial (T_i), temperatura final (T_f), temperatura do pico (T_{pico}) e a porcentagem de perda de massa de cada evento (I, II, III e IV).

Evento	Parte central da <i>Typha domingensis</i>	T_i (°C)	T_{pico} (°C)	T_f (°C)	Perda de massa (%)
I	Jovem	24	72	140	6,55
	Jovem Branqueada	25	64	124	6,91
	Senescente	24	77	150	6,94
	Senescente Branqueada	26	62	123	5,33
II	Jovem	204	324	443	50,95
	Jovem Branqueada	201	331	400	59,96
	Senescente	199	346	449	57,32
	Senescente Branqueada	200	336	401	61,09
III	Jovem	444	509	630	12,03
	Jovem Branqueada	402	490	599	27,60
	Senescente	450	496	600	8,96
	Senescente Branqueada	402	505	632	28,10
IV	Jovem	632	870	948	20,92
	Jovem Branqueada	618	658	700	0,90
	Senescente	601	912	949	18,64
	Senescente Branqueada	635	662	703	1,09

As curvas TG e DTG apresentadas na Figura 21 (A) e (B) e a Tabela 7 mostram um decréscimo de massa de aproximadamente 5,3 a 7% em uma faixa de temperatura com início em 25°C e término em aproximadamente 125°C para as amostras jovem e senescente branqueada e a 150°C para as não branqueadas ou originais. Esta perda de massa corresponde a evaporação de água, evento I (MATHEW, et al., 2011; LI et al., 2009)

Entre as temperaturas de 125°C (amostras jovem e senescente branqueadas) 150°C, e 200°C (amostras não branqueadas ou originais), as amostras apresentaram pequena perda de massa, indicando estabilidade térmica. Esta estabilidade térmica possibilita propor aplicações para as fibras, podendo ser empregadas em compósitos onde a temperatura máxima de

produção do compósito seja em torno de 200°C, pois a partir desta temperatura as perdas de massas das fibras passam a ser maiores, o que impediria a aplicação das mesmas em temperaturas mais elevadas.

Entre as temperaturas de 200°C e 400°C (amostras branqueadas jovem e senescente) e entre 200°C e 450°C (não branqueadas ou originais) houve a maior perda de massa, variando entre 50 e 60%. Este segundo evento corresponde à decomposição e despolimerização das hemiceluloses, decomposição das pectinas e da lignina (no caso das amostras branqueadas ainda estão presentes ligninas residuais) e, a degradação da celulose envolvendo reações de despolimerização, desidratação e decomposição das unidades glicosídicas (LI e SUN, 2010; REN e SUN, 2010; LI et al., 2009; TEIXEIRA et al., 2010 (a); SAXENA et al., 2011). Para as amostras branqueadas nota-se que a faixa de temperatura correspondente ao segundo evento é menor que para as fibras brutas, provavelmente devido a menor presença da lignina.

Entre as temperaturas de 400 e 450°C até 600-630°C houve perda de massa de aproximadamente 28% nas fibras branqueadas e de aproximadamente 9 a 12% nas fibras sem o tratamento. Este terceiro evento corresponde à continuação da decomposição da lignina (no caso das amostras branqueadas ainda restam ligninas residuais) e das hemiceluloses (SAXENA et al., 2011; LI e SUN, 2010; REN e SUN, 2010).

Entre as temperaturas de 620°C e 700°C (amostras branqueadas) e entre 600-630°C a 950°C (não branqueadas ou originais) houve perda de massa de aproximadamente 1% nas fibras branqueadas e de aproximadamente 20% nas fibras sem o tratamento. Em uma atmosfera inerte (N₂), os produtos finais da decomposição de hemiceluloses são resíduos carbonáceos e minerais (REN e SUN, 2010). Este quarto evento provavelmente corresponde à degradação destes resíduos carbonáceos para as amostras.

Os compostos inorgânicos irão contribuir para as cinzas, dentre estes compostos podem estar presentes os CaO, MgO, SiO₂ e Na₂O (LI e SUN, 2010; REN e SUN, 2010).

Observa-se também diferença com relação às temperaturas dos inícios e terminos dos eventos nas amostras branqueadas, mostrando que ao realizar este tratamento há uma diminuição na estabilidade térmica das fibras. Há também maiores diferenças nas porcentagens de perda de massa nos eventos III e IV entre as fibras com e sem o tratamento. Para as fibras branqueadas esta diferença pode ser atribuída à remoção de polissacarídeos de baixa massa molar, impurezas inorgânicas (minerais), proteínas, alcalóides e lignina. Já as fibras originais como ainda possuem estes componentes as porcentagens de degradação de minerais no evento IV é maior (SIQUEIRA, 2008; XU, 2010; KLOCK et al., 2005).

Os valores de cinzas obtidos pela TG estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Valores de teores de cinzas determinados pela TG

Parte central da <i>Typha domingensis</i>	Cinzas TG (%)
Jovem	8,080
Jovem Branqueada	3,543
Senescente	7,411
Senescente Branqueada	2,505

O teor de cinzas obtido pela TG corresponde aos minerais presentes nas fibras. As cinzas das amostras naturais são maiores que as das amostras branqueadas, pois parte dos sais foram retirados com o tratamento de branqueamento. O teor de cinza apresentado na Tabela 1 obtidos através da metodologia descrita no item 3.1.1.2.1., apresenta os seguintes valores para a jovem: $8,35 \pm 0,20$ e senescente: $4,77 \pm 0,14$. Já o teor de cinzas obtidos no TG para as fibras senescentes difere da obtida pelo método da norma TAPPI T211 om – 93. Isto é possível devido às condições experimentais de cada método, pois na análise por TG há a passagem constante de um gás inerte (N_2) $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e a taxa de aquecimento é baixa e constante em $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, enquanto que na metodologia descrita no item 3.1.1.2.1, as cinzas são

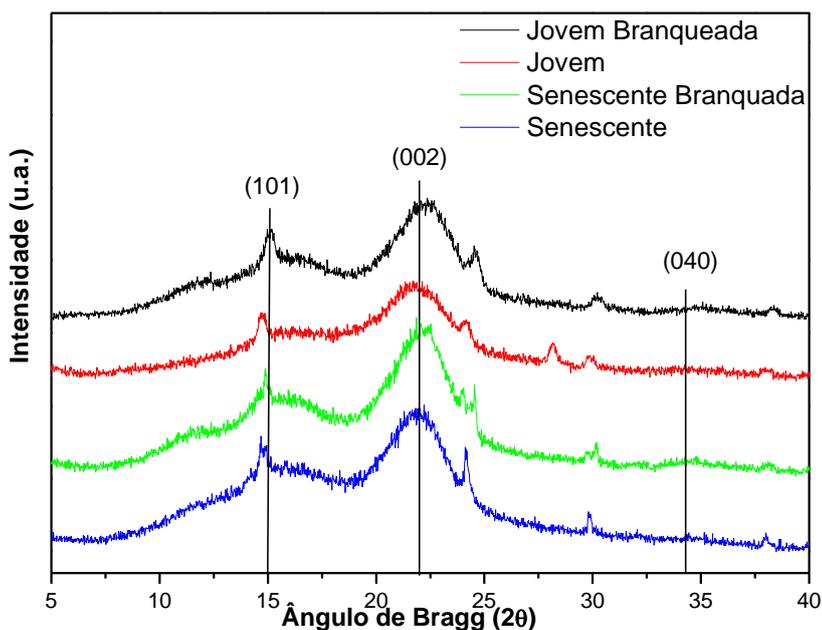
determinadas usando uma mufla que não recebe passagem de gás inerte, e após atingir a temperatura de 600°C o cadinho de porcelana é mantido nesta temperatura por 3h. Conforme já discutido, as amostras branqueadas apresentaram teores de cinzas inferiores às amostras originais, isto é decorrente da remoção dos nutrientes durante esse processo, resultando em menores porcentagens de cinzas.

4.1.1.5. Difração de Raios – X

Através da técnica de difração de raios-x foi possível determinar os índices de cristalinidade das amostras jovem e senescente, antes e após branqueamento da *Typha domingensis*. Os difratogramas estão apresentados na Figura 22.

O índice de cristalinidade fornece informações sobre a proporção das regiões cristalinas e das regiões amorfas da celulose (THOMAS et al., 2011).

Figura 22: Difratogramas de raios-X das fibras naturais e branqueadas.



Após a obtenção dos difratogramas de raios-X, foram calculados os índices de cristalinidade das amostras e os resultados estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Índice de cristalinidade das fibras jovem e senescente, antes e após o branqueamento.

<i>Typha domingensis</i> (parte central)	Índice de cristalinidade (%)
Jovem	52,27
Senescente	51,96
Jovem Branqueada	61,11
Senescente Branqueada	76,09

Através dos difratogramas de raios-X e dos resultados dos índices de cristalinidade das amostras da *Typha domingensis*, pode-se observar que as amostras jovem e senescente antes do branqueamento apresentaram índices de cristalinidades menores que os das amostras branqueadas. O aumento do índice de cristalinidade das fibras jovem e senescente após o branqueamento pode ser atribuído à remoção parcial de lignina (porção amorfa), das hemiceluloses e fragmentos de celulose das fibras, permitindo uma melhor organização das cadeias de celulose (SIQUEIRA, 2008; SIQUEIRA, 2006).

Os picos em 2θ de aproximadamente 15° , 22° e $34,5^\circ$ indicam a presença de celulose tipo I tanto nas fibras naturais quanto nas fibras branqueadas e são atribuídos aos planos (101), (002), e (040) respectivamente (TEIXEIRA et al., 2010 (a); LIU e SUN, 2010; MENEZES et al., 2009 (a)).

4.1.2. Whiskers Extraídos das Partes Centrais Jovem e Senescente

Inicialmente as fibras, jovem e senescente, foram branqueadas através do método descrito no item 3.1.1.2.7, nesta etapa ocorreu à deslignificação das

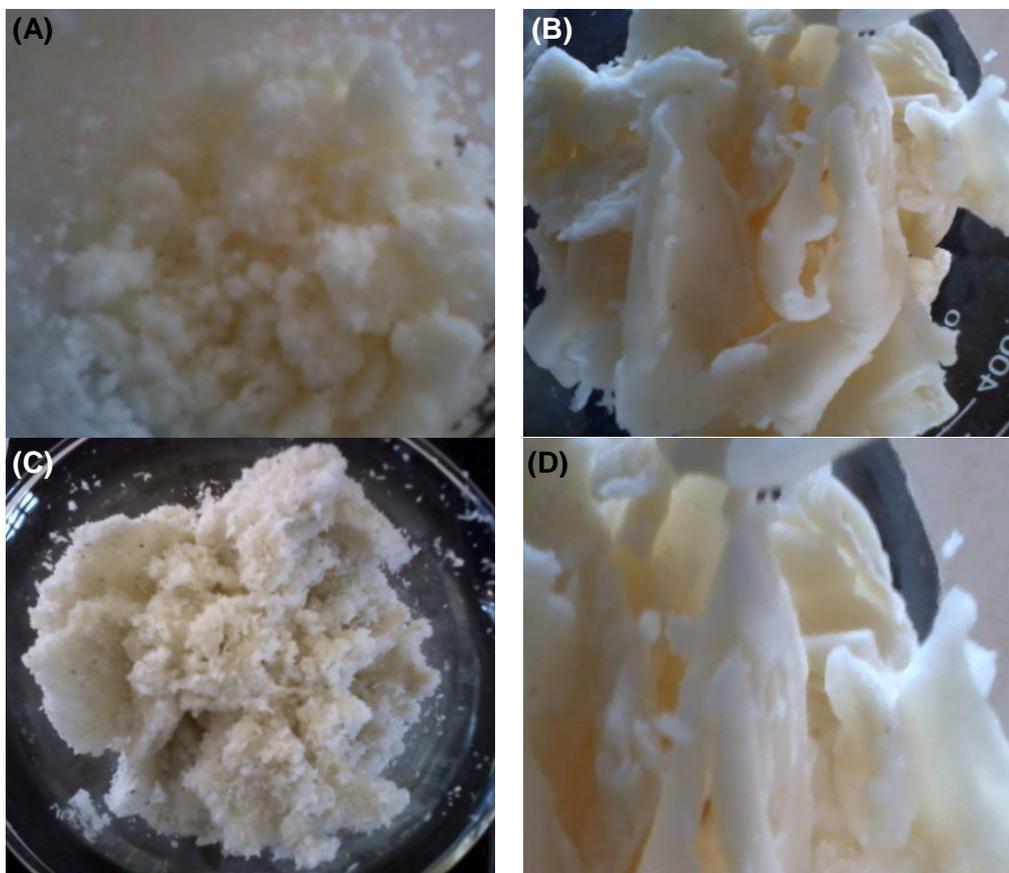
fibras. A literatura descreve que inicialmente ocorre a reação redox de ClO_2^- em meio ácido (REYES et al., 1998):



Em seguida ocorreram as reações entre lignina, ClO_2 e ClO^- , estas reações são exclusivamente oxidativas levando à formação de derivados do ácido mucônico e quinona (REYES et al., 1998). Também houve a remoção de polissacarídeos de baixa massa molar, impurezas inorgânicas (minerais), proteínas e alcalóides (SIQUEIRA, 2008; XU, 2010; KLOCK et al., 2005). A Figura 23 (A) mostra as fibras jovens após a etapa de branqueamento e a Figura 23 (C) ilustra as fibras senescentes após o branqueamento.

Após o branqueamento realizou-se a mercerização das fibras jovens e senescente de acordo com a metodologia descrita no item 3.1.2.2. Nesta etapa há o rompimento das ligações de hidrogênio e das interações de van der Waals presentes entre as cadeias de celulose I resultando no aumento da concentração da parte amorfa e, na reorganização das cadeias gerando a celulose tipo II (LIU e SUN, 2010; ZIMNIEWSKA et al., 2011). Em meio alcalino há a solubilização de pectinas, resíduos de amido e hemiceluloses (DUFRESNE e VIGNON, 1998; MATHEW et al., 2011). Este tratamento alcalino remove aglomerados da superfície das fibras e forma microporos com a remoção das tiloses (MATHEW et al., 2011). Isto leva a uma maior área de contato que facilitará o ataque ácido nas regiões amorfas da celulose. A Figura 23 (B) e (D) mostra as fibras jovens e senescentes após a etapa de mercerização.

Figura 23: Imagens das fibras da *Typha domingensis*, parte central jovem e senescente, após tratamento de branqueamento (A) e (C) e, após a mercerização (B) e (D).



Após a etapa de mercerização, as microfibrilas de celulose foram submetidas à hidrólise ácida. As microfibrilas presentes nas fibras apresentam regiões amorfas e cristalinas e na hidrólise ácida há a remoção das regiões não cristalinas ao redor e entre as microfibrilas de celulose, enquanto os segmentos cristalinos permanecem inalterados, pois a cinética de hidrólise da região amorfa é mais rápida do que na região cristalina, em virtude da maior permeabilidade nessa região. Geralmente estes procedimentos levam à formação de suspensões coloidais (SAMIR et al. 2005; SILVA et al., 2009; HABIBI et al., 2010).

A suspensão resultante passa pelo processo denominado de diálise onde os nanocristais de celulose são neutralizados com água destilada, esta

etapa remove as moléculas de ácidos livres que estavam presentes na dispersão coloidal (HABIBI et al., 2010).

4.1.2.1. Análise Morfológica

O rendimento obtido após a hidrólise ácida foi de 54,98% para os *whiskers* extraídos da parte central jovem e 62,26% para os nanocristais extraídos da parte central senescente. Estes valores se assemelham aos valores obtidos nas nanofibras de algodão (rendimento entre 52 e 65%) (TEIXEIRA et al., 2010 (b)). Porém esta comparação é limitada, uma vez que estes valores podem diferir levando-se em consideração a fonte vegetal utilizada e a metodologia aplicada para extrair os *whiskers*.

As estruturas resultantes da hidrólise foram observadas através do microscópio de força atômica (AFM) (Figuras 24 e 25).

Figura 24: Imagens de AFM dos *whiskers* extraídos da parte central jovem (A) Altura (10.0 μ m x 10.0 μ m x 40nm) e (B) amplitude (10.0 μ m x 10.0 μ m x 0.7V).

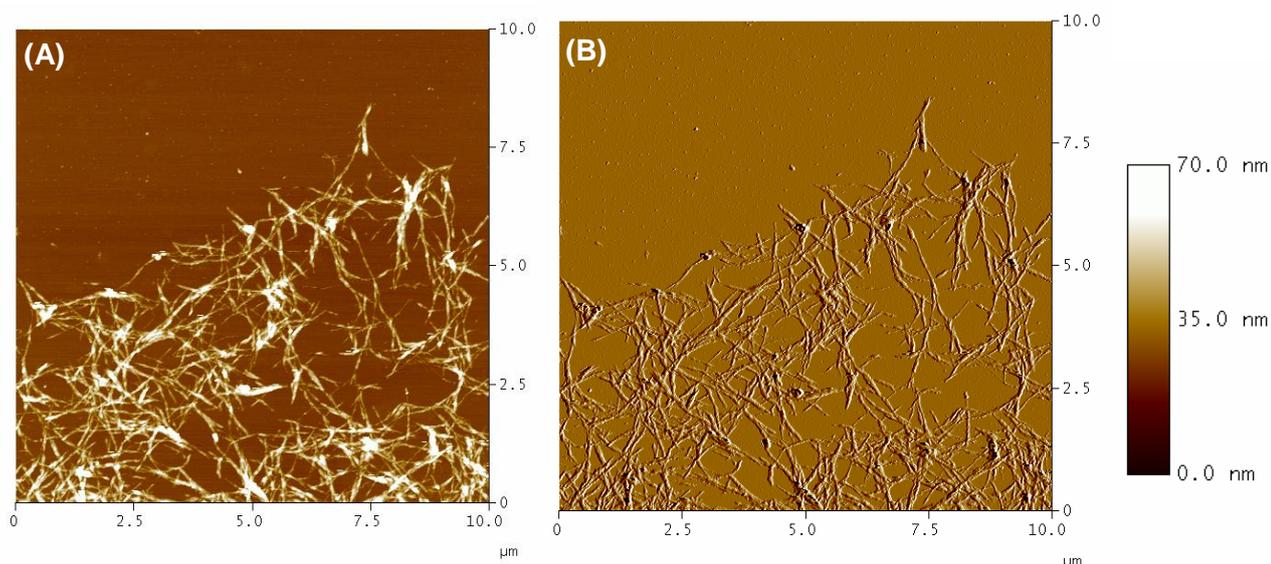
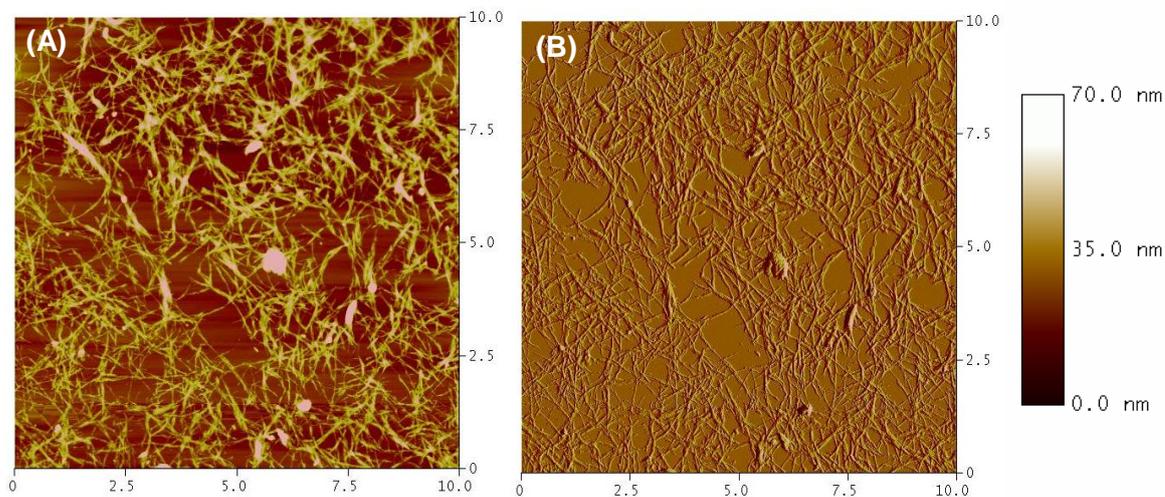


Figura 25: Imagens de AFM dos *whiskers* extraídos da parte central senescente (A) Altura (10.0 μm x 10.0 μm x 40nm) e (B) amplitude (10.0 μm x 10.0 μm x 0.7V).



A partir das Figuras 24 e 25 é possível observar que as estruturas obtidas encontram-se em escala nanométrica e apresentam formato de finas agulhas aciculares; confirmando o uso satisfatório do método de hidrólise ácida adotado neste trabalho (ácido sulfúrico 34% a temperatura de 80°C por aproximadamente 17 minutos).

A metodologia adotada difere das metodologias utilizadas para extrair *whiskers* de polpa kraft de eucalipto (H₂SO₄ 60%, a temperatura de 45°C por 30 min (TONOLI et al., 2012), algodão (H₂SO₄ 60%, a temperatura de 45°C por 75 min (TEIXEIRA et al., 2010 (A))), ramie (H₂SO₄ 65%, a temperatura de 55°C por 30 min (MENEZES et al., 2009 (a))) e amora (H₂SO₄ 64%, a temperatura de 60°C por 30 min (LI et al., 2009)) por exemplo. A concentração de ácido adotada (34%) foi selecionada a partir de testes realizados com diferentes concentrações. Foram testados concentrações de 64%, 54%, 44%, 34% e 24%, nas concentrações acima de 34% ocorreram as degradações das fibras branqueadas; nas concentrações de 34% e 24% ocorreram as hidrólises de uma maneira controlada, as dispersões dos *whiskers* apresentaram-se estáveis e sem degradação.

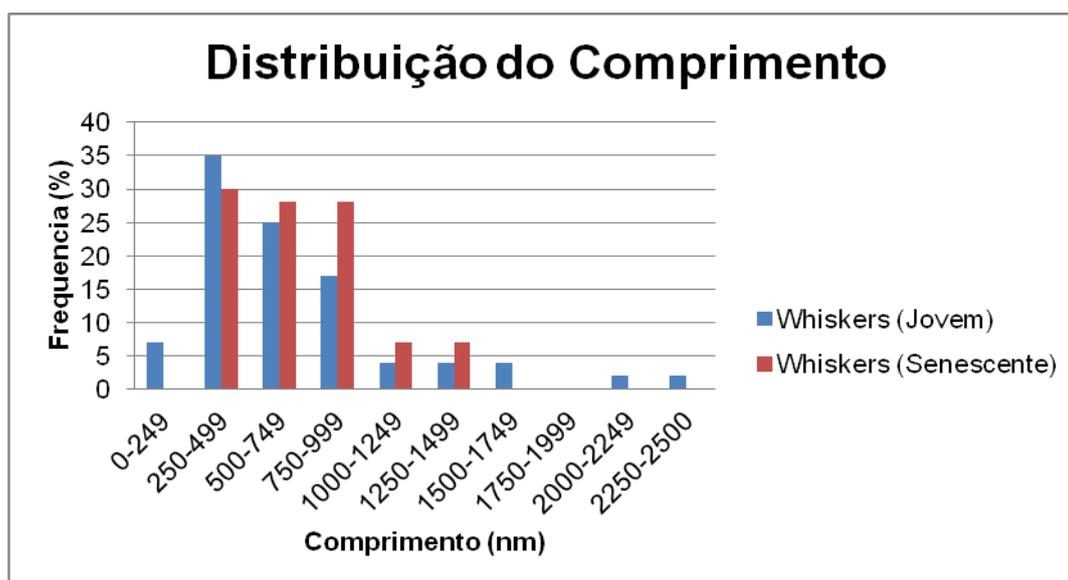
Na Figura 26 e na Tabela 10 estão apresentadas as distribuições dos comprimentos dos nanocristais de celulose jovem e senescente. Os valores para os *whiskers* (jovem) estão entre 229 nm e 2460nm. O comprimento médio

dos *whiskers* jovem é de $593\text{nm} \pm 482\text{nm}$, com 77% dos valores concentrados na faixa de 250nm-999nm. Os *whiskers* extraídos das fibras senescentes apresentam valores de comprimento entre 225,4 nm e 1640 nm, sendo o comprimento médio dos nanocristais de $704,4 \pm 316$ nm, com 84% dos valores concentrados na faixa de 250-999nm.

Tabela 10: Distribuição do comprimento

Comprimento (nm)	Jovem (%)	Senescente (%)
0-249	7	0
250-499	35	30
500-749	25	28
750-999	17	28
1000-1249	4	7
1250-1499	4	7
1500-1749	4	0
1750-1999	0	0
2000-2249	2	0
2250-2500	2	0

Figura 26: Histograma com a distribuição do comprimento.



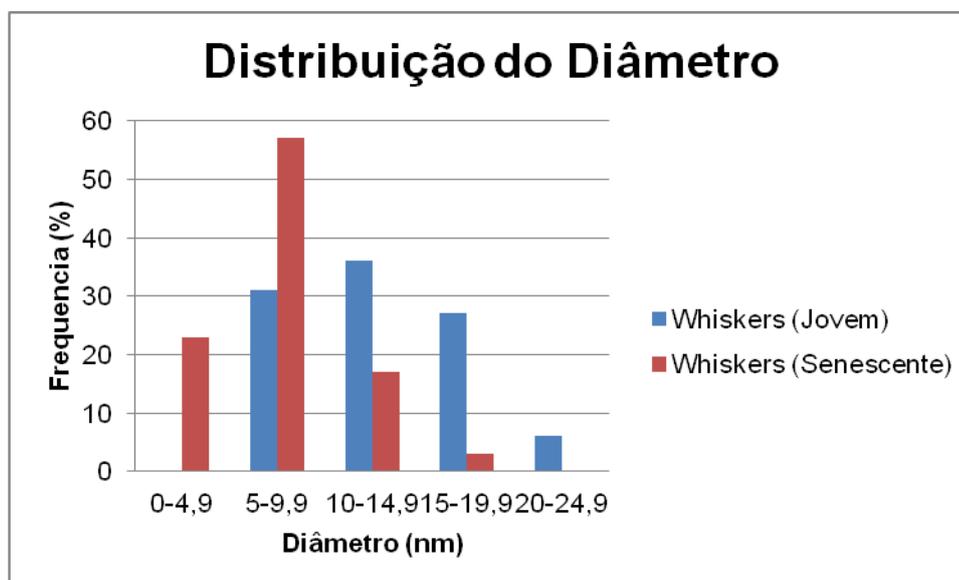
Os *whiskers* extraídos da parte jovem apresentaram valores de diâmetro distribuídos na faixa entre 5,6 e 21,6 nm e; apresentam média de diâmetro de

12,6nm \pm 4,4nm, com 94% dos valores concentrados na faixa entre 5 e 19,9 nm. Os *whiskers* extraídos das fibras senescentes apresentam valores de diâmetro entre 2,4 nm e 16,8 nm, sendo o diâmetro dos nanocristais de 7,4 \pm 3 nm, com 97% dos valores concentrados na faixa de 0-19,9nm. A Tabela 11 e a Figura 27 mostram a distribuição do diâmetro.

Tabela 11: Distribuição do diâmetro

Diâmetro (nm)	Jovem (%)	Senescente (%)
0-4,9	0	23
5-9,9	31	57
10-14,9	36	17
15-19,9	27	3
20-24,9	6	0

Figura 27: Histograma com a distribuição do diâmetro.



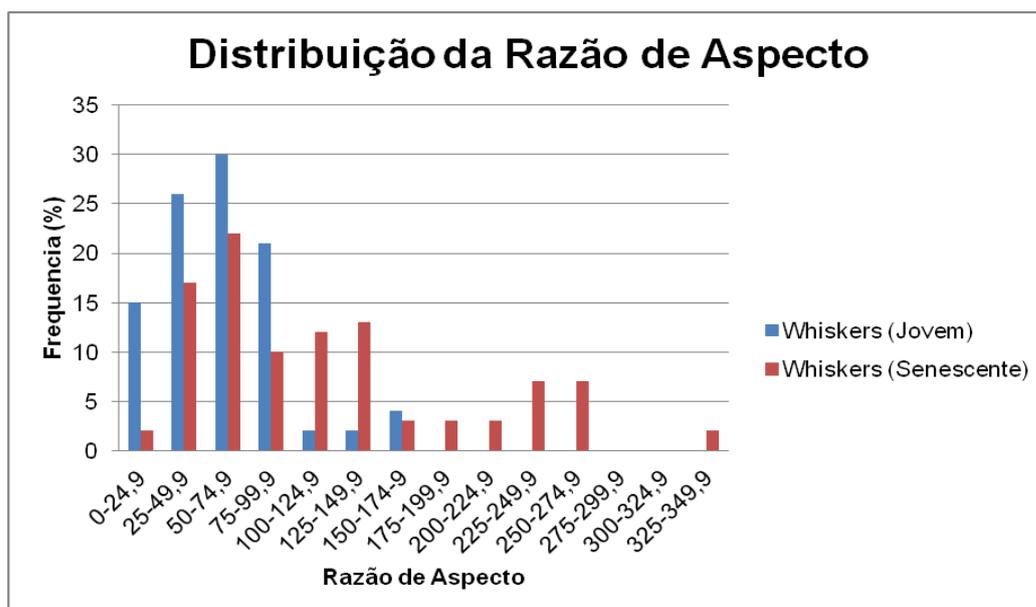
A Tabela 12 e a Figura 28 mostram a dispersão da razão de aspecto dos nanocristais de celulose (jovem e senescente). Observa-se que 92% dos valores das razões encontram-se entre 0 e 99,9 para os *whiskers* (jovem); já os *whiskers* (senescente) 74% apresentam valores de razão de aspecto entre 25 e 149,9. Altos valores de razões de aspecto possibilitam o uso destes nanocristais como reforço em matrizes poliméricas e os nanocompósitos

resultantes deverão apresentar propriedades superiores de estabilidade térmica e resistência mecânica mesmo quando estas nanofibras estiverem em baixa concentração (TEIXEIRA et al., 2010 (a)). Pela faixa de razão de aspecto obtida para os *whiskers* (senescente) ser maior, acredita-se que estes apresentarão melhores propriedades quando aplicado em nanocompósitos.

Tabela 12: Distribuição da razão de aspecto

Razão de Aspecto	Jovem (%)	Senescente (%)
0-24,9	15	2
25-49,9	26	17
50-74,9	30	22
75-99,9	21	10
100-124,9	2	12
125-149,9	2	13
150-174,9	4	3
175-199,9	0	3
200-224,9	0	3
225-249,9	0	7
250-274,9	0	7
275-299,9	0	0
300-324,9	0	0
325-349,9	0	2

Figura 28: Histograma das razões de aspecto.



4.1.2.2. Análise de Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR permitiram o acompanhamento de possíveis alterações ocorridas nas estruturas dos *whiskers* se comparado com as fibras naturais. A Figura 29 apresenta o espectro de transmitância dos *whiskers* extraídos das partes centrais da fibra jovem e senescente. Na Tabela 13 encontram-se valores de bandas características presentes nos nanocristais de celulose.

Figura 29: Espectro de FTIR dos *whiskers* (jovem e senescente).

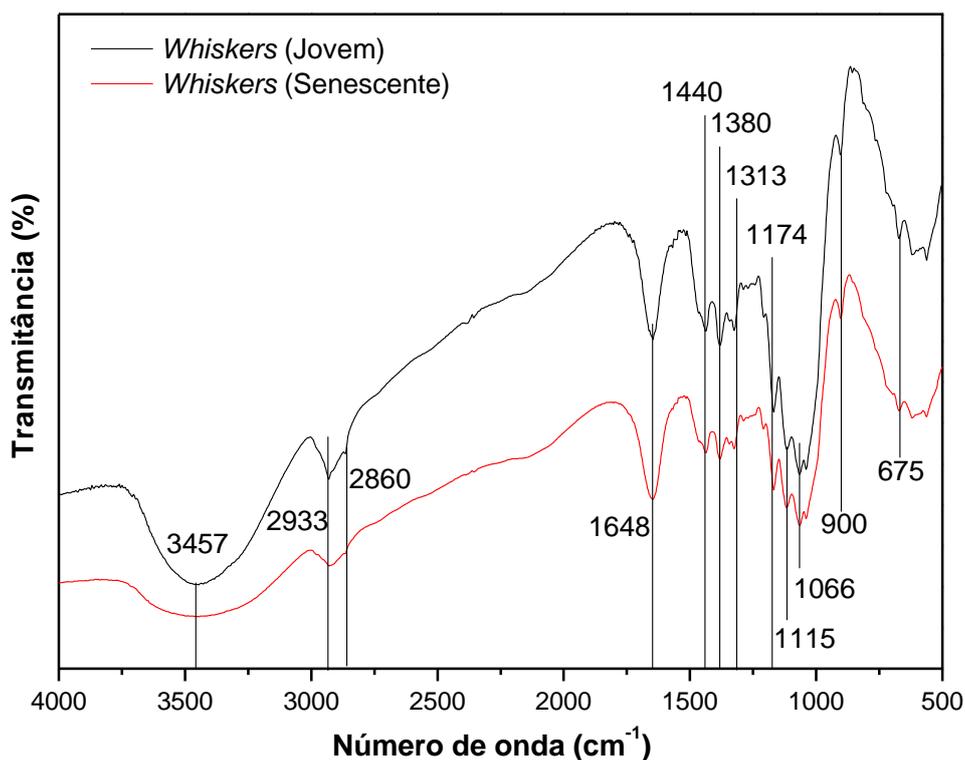


Tabela 13: Bandas características observadas nos espectros de FTIR (GURGEL, 2007; REN e SUN, 2010; PENG et al., 2010; SILVERSTEIN et al., 2006; ALMEIDA, 2009)

Atribuições	<i>Whiskers</i> (Jovem) ν (cm^{-1})	<i>Whiskers</i> (Senescente) ν (cm^{-1})
γ OH intra e intermolecular – celulose e hemiceluloses	3457	3457
γ CH – celulose	2927	2920
γ CH ₂ assimétrico – hemiceluloses	2860	2862
Adsorção de água	1648	1648
δ CH ₂ simétrico de celulose e hemiceluloses	1440	1440
δ CH – celulose e hemiceluloses	1380	1380
δ CH ₂ – celulose	1313	1313
γ COC de ligação β -glucosídica – celulose	1174	1174
γ assimétrico C-OH do anel das xilana – hemiceluloses, γ CC e CO de celulose	1115	1115
γ assimétrico COC (cadeia de arabinose) – hemiceluloses e γ anti-simétrico COC – celulose	1066	1066
γ COC de ligação β -glucosídica, γ CCO e γ CCH – celulose	900	900
γ COH fora do plano – celulose	675	675

Nota: γ : estiramento e δ : deformação.

A partir dos dados contidos na Tabela 13 e dos espectros de FTIR da Figura 29 pode-se observar que houve a total remoção da lignina durante a etapa de extração dos *whiskers*; uma vez que bandas características da lignina (banda em 1500 cm^{-1} - Vibração do anel aromático presentes na lignina e banda em 780 cm^{-1} - δ CH fora do plano de aromáticos substituídos da lignina) não foram observadas nos espectros tanto dos *whiskers* extraídos da parte central jovem quanto da senescente.

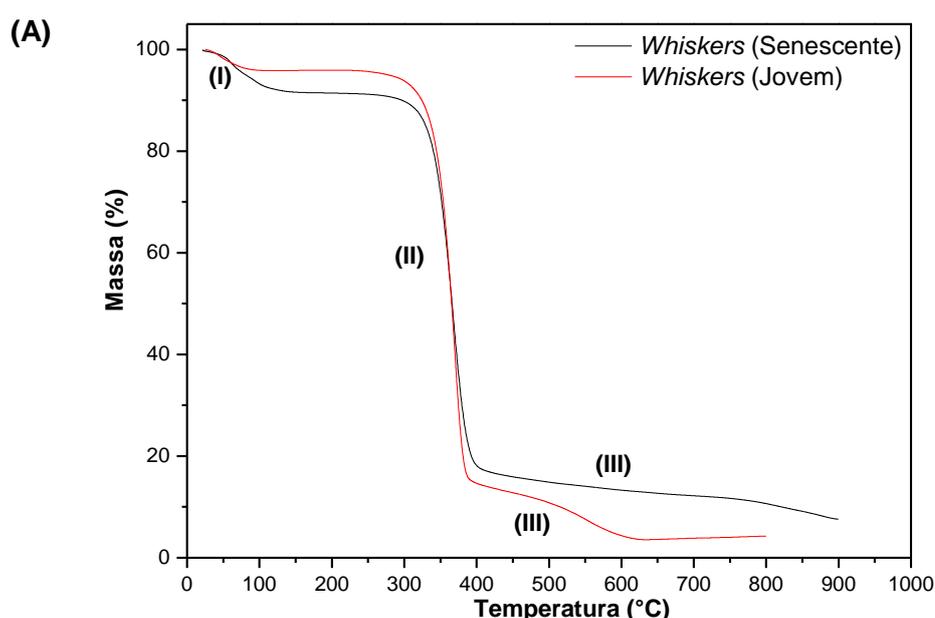
Entretanto, sabe-se que durante a mercerização há a solubilização de pectinas, resíduos de amido e hemiceluloses (DUFRESNE e VIGNON, 1998; MATHEW et al., 2011). Porém, a partir dos dados da Tabela 13 e dos

espectros de FTIR (Figura 30) pode-se observar que há bandas características de hemiceluloses (banda em 3457cm^{-1} - γ OH intra e intermolecular – celulose e hemiceluloses; banda 2860cm^{-1} - γ CH_2 assimétrico – hemiceluloses; banda em 1440cm^{-1} - δ CH_2 simétrico de celulose e hemicelulose; banda em 1380cm^{-1} - δ CH – celulose e hemiceluloses; banda em 1115cm^{-1} - γ assimétrico C-OH do anel das xilana – hemiceluloses; evidenciando a presença de hemiceluloses residual, mesmo após o tratamento alcalino.

4.1.2.3. Termogravimetria (TG)

As curvas de TG e DTG dos *whiskers* extraídos das partes centrais jovem e senescente encontram-se nas Figuras 30 (A) e (B), os três eventos estão identificados como I, II e III. Na Tabela 14 estão apresentados os valores de temperatura inicial de degradação (T_i), temperatura final (T_f), temperatura do pico (T_{pico}) e a porcentagem de perda de massa em cada evento.

Figura 30: Curvas de TG das amostras dos *whiskers* (jovem e senescente). Razão de aquecimento $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sob fluxo de atmosfera de nitrogênio $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (A), -DTG (B).



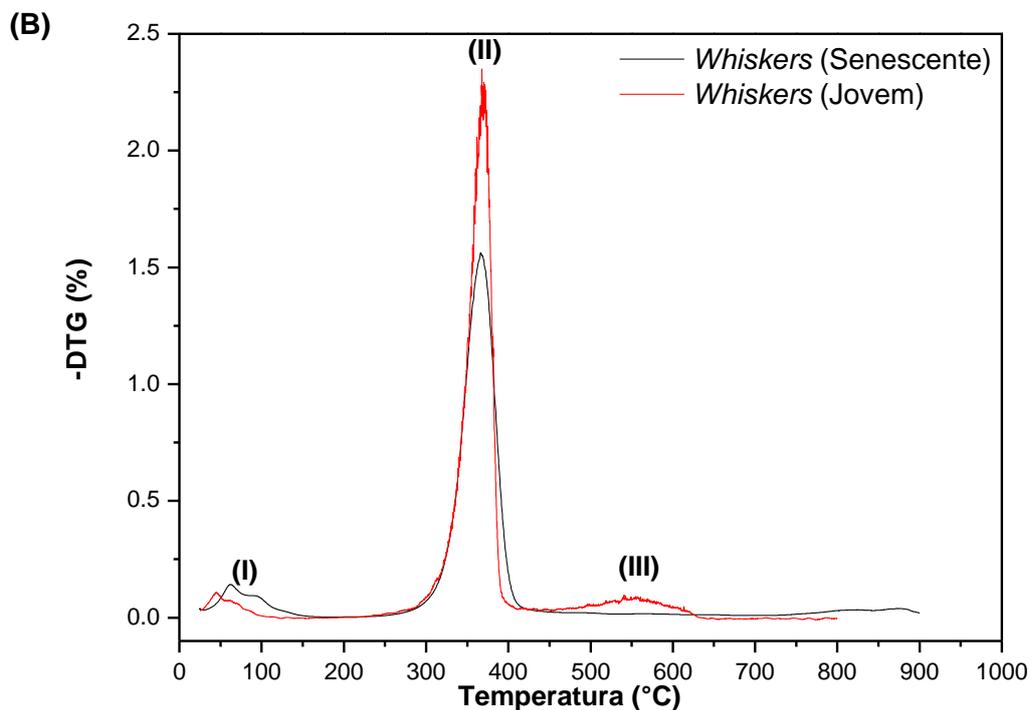


Tabela 14: Valores de temperatura inicial (T_i), temperatura final (T_f), temperatura do pico (T_{pico}) e a porcentagem de perda de massa de cada evento (I, II e III)

Evento	<i>Whiskers</i>	T_i (°C)	T_{pico} (°C)	T_f (°C)	Perda de massa (%)
I	Jovem	25	63	100	4
	Senescente	25	74	138	8
II	Jovem	243	366	406	81
	Senescente	243	368	408	75
III	Jovem	450	554	636	12
	Senescente	408	603	778	6

As curvas TG e DTG apresentadas na Figura 30 e na Tabela 14 mostram um decréscimo de massa de 4% para os *whiskers* (jovem) em uma faixa de temperatura com início em 25°C e término em aproximadamente 100°C, já para a amostra de *whiskers* (senescente) a perda de massa foi de 8% com início em 25°C e término em torno de 138°C. Esta perda de massa corresponde à evaporação de água, evento I (MATHEW, et al., 2011; LI et al., 2009).

Entre as temperaturas de 243°C e 406°C amostras *whiskers* (jovem) e entre 243°C e 408°C *whiskers* (senescente) houve a maior perda de massa, variando entre 81% e 75%, respectivamente. Este segundo evento corresponde à decomposição e despolimerização da hemicelulose (como foi observado no FTIR, ainda estão presentes hemiceluloses residuais) e, a degradação da celulose envolvendo reações de despolimerização, desidratação e decomposição das unidades glicosídicas (LI e SUN, 2010; REN e SUN, 2010; LI et al., 2009; TEIXEIRA et al., 2010 (a); SAXENA et al., 2011).

Entre as temperaturas de 450°C até 636°C houve perda de massa de aproximadamente 12% na amostra de *whiskers* (jovem), e entre 408°C e 778°C houve perda de 6% em massa na amostra de *whiskers* (senescente). Este terceiro evento corresponde à continuação da decomposição da hemicelulose (SAXENA et al., 2011; LI e SUN, 2010; REN e SUN, 2010).

As temperaturas iniciais (T_i), finais (T_f) e temperatura de pico (T_{pico}) das amostras dos *whiskers* (jovem e senescente), fibras naturais (jovem e senescente) e das fibras branqueadas correspondente as degradações das celulosas e a decomposição e despolimerização da hemicelulose (segundo evento), encontram-se na Tabela 15.

Tabela 15: Temperaturas iniciais (T_i), temperaturas finais (T_f) e temperatura de pico (T_{pico}) do segundo evento.

E v e n t o II		<i>Whiskers</i> (Jovem)	<i>Whiskers</i> (Senescente)	Fibra (Jovem)	Fibra (Senescente)	Fibra Branqueada (Jovem)	Fibra Branqueada (Senescente)
	T_i	243	243	204	199	201	200
	T_f	406	408	443	449	400	401
	T_{pico}	366	368	324	346	331	336

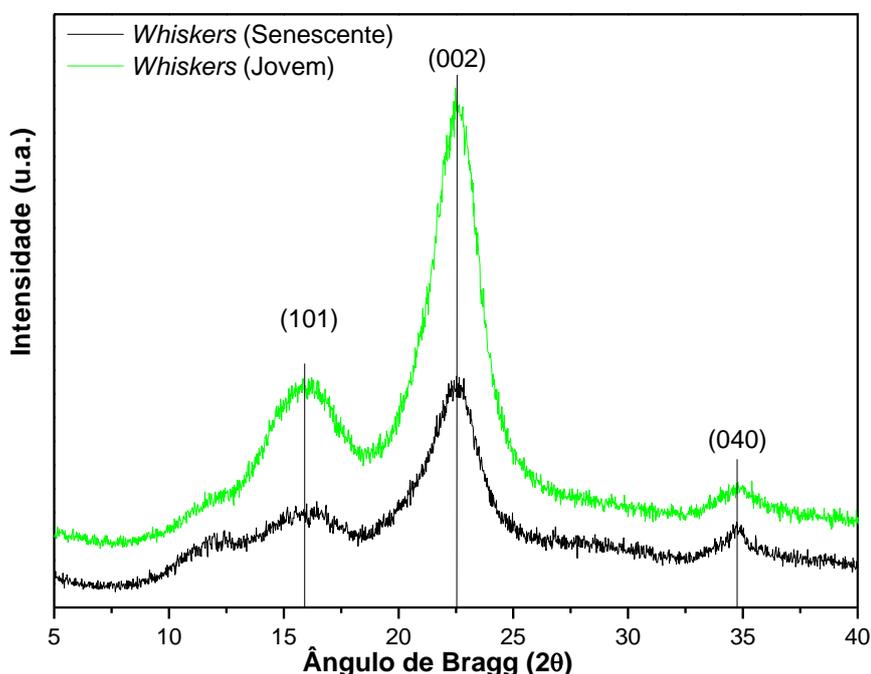
A partir da Tabela 15 é possível observar que a temperatura inicial (T_i) de degradação da celulose dos *whiskers* (jovem e senescente) é deslocada para valores maiores de temperatura se comparada com os valores encontrados para as fibras naturais e branqueadas. Isto mostra uma maior

estabilidade térmica dos *whiskers* se comparada com as outras fibras, mesmo os nanocristais de celulose em contato com resíduos de hemicelulose (presença de resíduos visualizados nos espectros de FTIR), estes apresentam maior estabilidade do que nas fibras naturais e branqueadas; onde há a presença da lignina, hemicelulose, pectinas entre outros componentes.

4.1.2.4. Difração de Raios-X

Através da técnica de difração de raios-X foi possível determinar os índices de cristalinidade das amostras de *whiskers* (jovem e senescente). Os difratogramas estão apresentados na Figura 31.

Figura 31: Difratogramas de Raios-X.



Após a obtenção dos difratogramas de raios-X, foram calculados os índices de cristalinidade das amostras e os resultados estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16: Índice de cristalinidade dos *whiskers* jovem e senescente

<i>Whiskers</i>	Índice de cristalinidade (%)
Jovem	74,31
Senescente	80,00

Através dos difratogramas de raios-X e dos resultados dos índices de cristalinidade das amostras dos *whiskers*, pode-se observar que as amostras jovem e senescente apresentaram índices de cristalinidades maiores que os das amostras das fibras naturais e das fibras branqueadas (Tabela 9).

O aumento do índice de cristalinidade para os *whiskers* (jovem e senescente) pode ser atribuído principalmente à remoção da lignina que ocorreu durante a etapa de branqueamento (SIQUEIRA, 2008; SIQUEIRA, 2006); e a remoção parcial da hemicelulose que ocorreu em meio alcalino durante a etapa de mercerização (DUFRESNE e VIGNON, 1998; MATHEW et al., 2011). A partir disto, os maiores valores de I_c para os *whiskers* confirmam a eliminação total (lignina) e parcial (hemicelulose) das partes amorfas durante o processo de hidrólise ácida.

Os picos em 2θ de aproximadamente 16° , $22,5^\circ$ e $34,5^\circ$ indicam a presença de celulose tipo I tanto nos *whiskers* (jovem) quanto nos *whiskers* (senescente), estes picos são atribuídos aos planos (101), (002), e (040) respectivamente (TEIXEIRA et al., 2010 (a); LIU e SUN, 2010; MENEZES et al., 2009 (b)). A presença destes picos evidencia que não houve mudança na estrutura cristalina da celulose durante o processo de hidrólise ácida, ocorreu apenas a remoção total e parcial dos componentes amorfos.

4.2. Fase Matriz

4.2.1. Acetato de Celulose

4.2.1.1. Grau de Substituição (GS)

O grau de substituição do acetato de celulose (AC) foi determinado utilizando as equações 17 e 18 e os dados encontram-se na Tabela 17.

Tabela 17: Grau de substituição obtido para o AC

Amostras	Massa (g)	% Acetil	GS
1	0,1113	38,42	2,32
2	0,1186	36,87	2,17
3	0,1019	37,86	2,26
Média			2,25
Desvio			0,07

O grau de substituição do AC apresentou um valor médio de 2,25 e um desvio padrão de 0,07, portanto trata-se de um diacetato de celulose, pois são denominados de diacetatos quando apresentam um GS na faixa de 2,2 - 2,7 (LIU e SUN, 2010).

4.2.1.2. Análise de Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR permitiu visualizar bandas características presentes no acetato de celulose. A Figura 32 apresenta o espectro de transmitância do filme de acetato de celulose puro e na Tabela 18 encontram-se valores de bandas características desta estrutura.

Figura 32: Espectro de FTIR do AC.

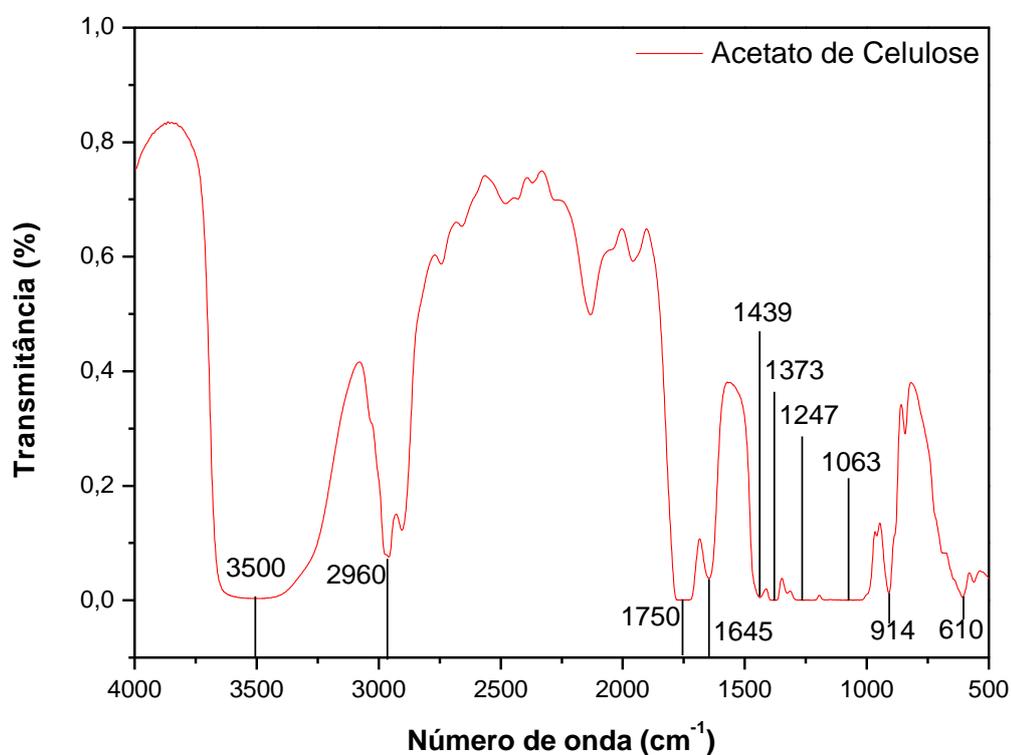


Tabela 18: Bandas características observadas nos espectros de FTIR (MEIRELES, 2007; SOUSA et al., 2010; YANG, 1999)

Atribuições	Acetato de Celulose ν (cm^{-1})
γ OH intra e intermolecular – celulose	3500
γ CH ₃ assimétrico	2960
γ carbonila de éster	1750
δ água	1645
δ CH ₂ assimétrico	1439
δ CH ₃ simétrica	1373
γ C-O – acetato	1247
γ C-O	1063
δ oscilação CH ₂	914
C-O grupos acetila	610

Nota: γ : estiramento e δ : deformação.

A presença das bandas em 1750 cm^{-1} (estiramento C=O de éster) (SILVERSTEIN, 2006), em 1247 cm^{-1} e em 1063 cm^{-1} de estiramento C-O,

confirmam a presença da carbonila de ésteres, estes presentes na estrutura química do acetato de celulose.

4.2.1.3. Termogravimetria (TG)

As curvas de TG e DTG do acetato de celulose são observadas na Figura 33, os dois eventos estão identificados como I e II. Na Tabela 19 estão apresentados os valores de temperatura inicial de degradação (T_i), temperatura final (T_f), temperatura do pico (T_{pico}) e a porcentagem de perda de massa em cada evento.

Figura 33: Curva de TG e -DTG do acetato de celulose. Razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sob fluxo de atmosfera de nitrogênio $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (A), -DTG (B).

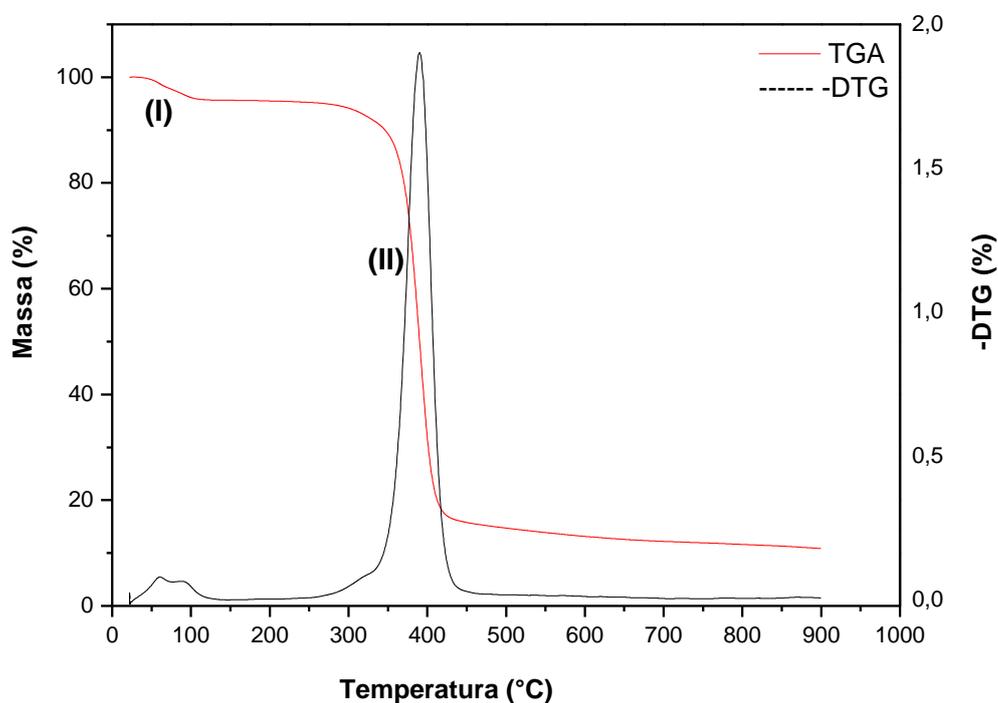


Tabela 19: Valores de temperatura inicial (T_i), temperatura final (T_f), temperatura do pico (T_{pico}) e a porcentagem de perda de massa dos eventos I e II

Evento	T_i (°C)	T_{pico} (°C)	T_f (°C)	Perda de massa (%)
I	25	73	100	4,40
II	255	389	473	79,82

A curva de TG e DTG apresentadas na Figura 33 e na Tabela 19 mostram um decréscimo de massa de 4,4% para os filmes de acetato de celulose. Em uma faixa de temperatura com início em 25°C e término em aproximadamente 100°C. Esta perda de massa corresponde à evaporação de água adsorvida, evento I (SOUSA et al., 2010). Esta perda de massa também pode estar relacionada com evaporação do solvente utilizado na preparação do filme, no caso a acetona (ponto de ebulição em 56°C).

Entre as temperaturas de 255°C e 473°C houve a maior perda de massa, cerca de 79,82%. Este segundo evento corresponde à ruptura dos grupos acetato (MEIRELES, 2007; SOUSA et al., 2010).

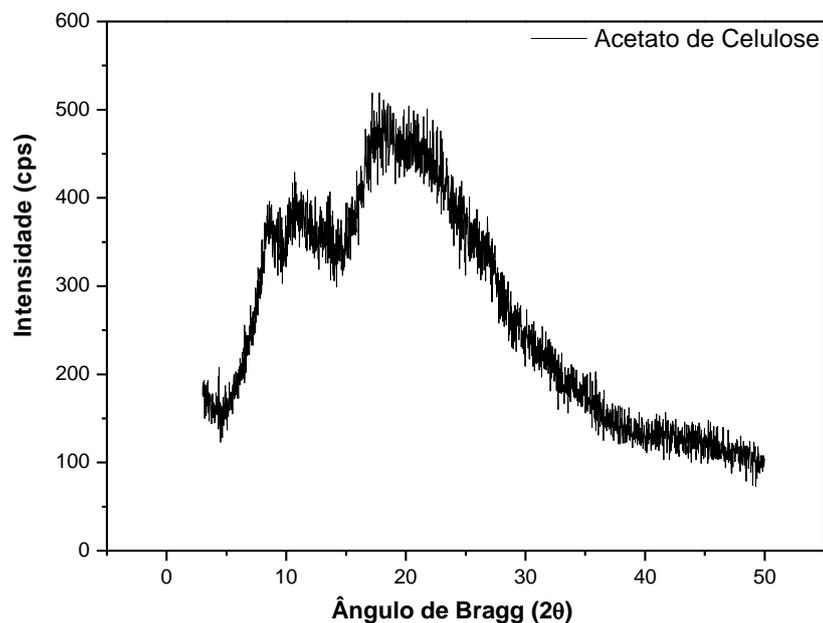
Almeida (2009) estudou filmes de acetato de celulose sintetizados a partir de fibras de sisal, no seu trabalho foi preparado filme de acetato de celulose 2% (GS=2,0) e a T_{pico} obtida foi de 394°C; o que se assemelha com a T_{pico} 389°C obtida neste projeto.

Morgado (2009) estudou filmes de acetato de celulose sintetizados a partir de celulose de linter de algodão, no seu trabalho foi preparado filme de acetato de celulose 2% (GS=2,1) e a T_{pico} obtida foi de 359°C.

4.2.1.4. Difração de Raios-X

Através da técnica de difração de raios-X foi possível determinar o índice de cristalinidade do filme de acetato de celulose 2%. O difratograma está apresentado na Figura 34.

Figura 34: Difratoograma de Raios-X.

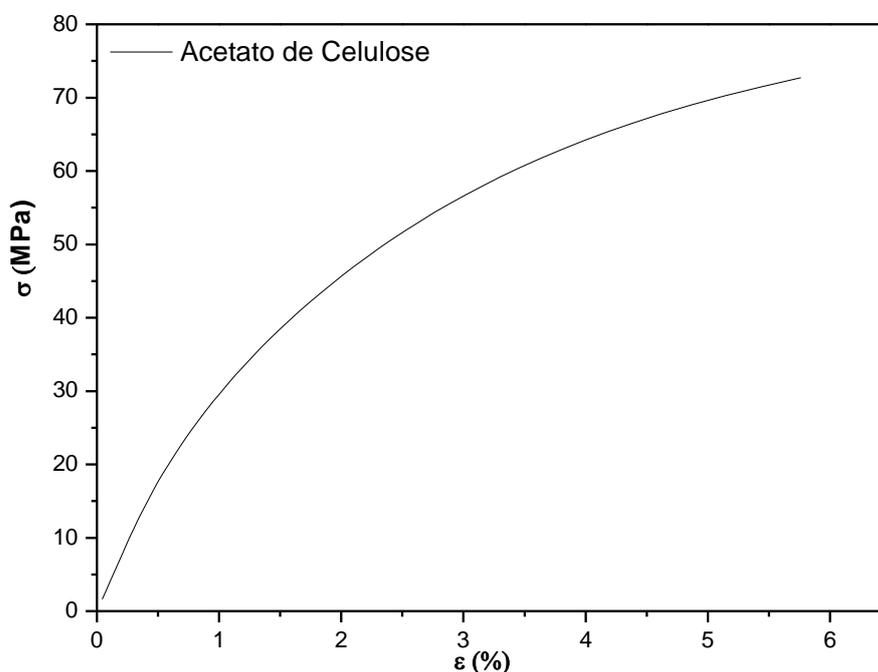


A partir do difratograma apresentado na Figura 35, calculou-se o I_c ; para isto utilizou-se a equação 16, porém adotou-se as difrações em $2\theta = 21^\circ$ e 14° . O I_c do filme de diacetato de celulose apresentou 50% de cristalinidade. Morgado e colaboradores (2009) prepararam filme de acetato de celulose de GS=2 e este filme apresentou I_c de 51,5%.

4.2.1.5. Resistência à Tração

Os filmes de acetato de celulose puro foram caracterizados quanto à resistência a tração. Na Figura 35 observa-se a curva média dos valores de tensão x deformação.

Figura 35: Gráfico de ensaio de tração (tensão x deformação).



Foram realizados 11 ensaios de teste de tração, sendo obtida a média da tensão máxima suportada até a ruptura de: $71,5 \pm 24,33$ MPa e a média da deformação máxima: $5,77 \pm 1,61$ %.

Mohanty e colaboradores (2004) ensaiaram filmes de acetato de celulose (GS=2,5) e estes filmes apresentaram resistência máxima suportada na ruptura de aproximadamente 50 MPa e alongação máxima de aproximadamente 2,5%.

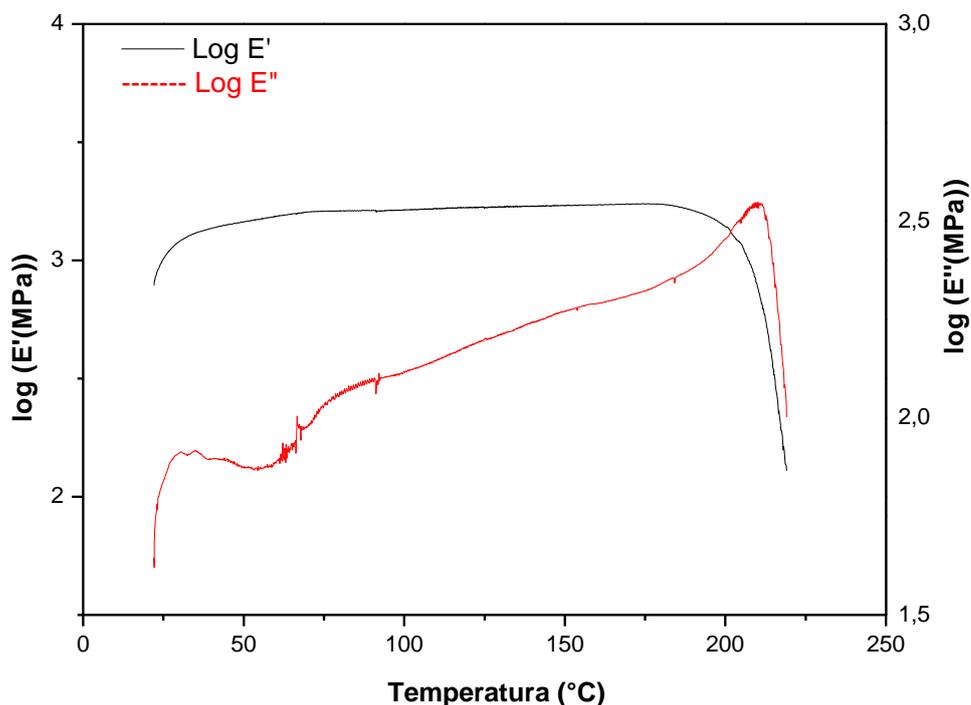
Almeida (2009) estudou filmes de acetato de celulose sintetizados a partir de fibras de sisal, o filme de acetato de celulose 2% (GS=2,0) não pode ser ensaiado devido à fragilidade do material obtido.

Os filmes de AC puro preparados neste estudo apresentaram boa resistência a tração, 71,5 MPa e baixo alongamento 5,77%.

4.2.1.6. Ensaio de DMTA

A Figura 36 mostra as curvas de DMTA (módulo de armazenamento e perda) para o filme de acetato de celulose puro.

Figura 36: Curvas de DMTA (frequência 1Hz, pré-carga de 0,15N, razão de aquecimento 3°C.min⁻¹).



A temperatura de transição vítrea (T_g) do AC foi determinada a partir do pico máximo do $\tan\delta$, e o valor obtido experimentalmente foi de 219°C. Esta temperatura corresponde à transição vítrea do acetato (ALMEIDA, 2009). O módulo de armazenamento (E') obtido experimentalmente foi de 1,73 GPa.

Lu e Drzal (2009) ensaiaram filmes de acetato ($GS=2,5$) e o valor da temperatura de transição vítrea foi em torno de 219°C, eles determinaram o valor da T_g a partir do pico do $\tan\delta$; e o valor de E' obtido foi de 1,9 GPa; estes valores são próximos dos valores obtidos neste estudo.

Morgado e colaboradores (2009) prepararam filmes de acetato ($GS=1,6$) e obtiveram o valor da temperatura de transição vítrea em torno de 160°C, eles determinaram o valor da T_g a partir do pico do módulo de perda (E'').

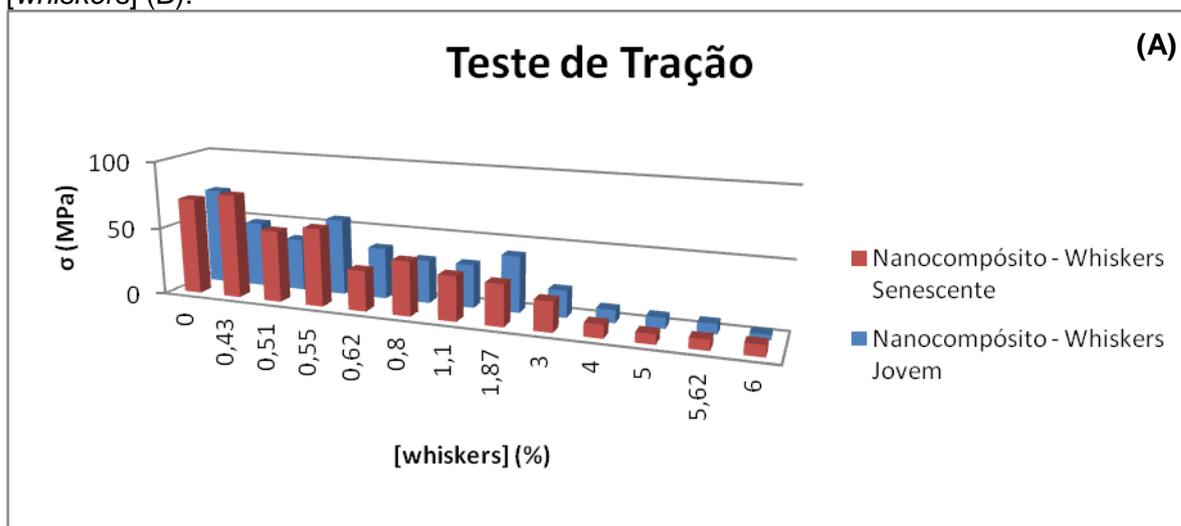
Gonçalves e Bonzanini (2006) ensaiaram filmes de acetato (GS=2,5) e a T_g obtida foi em torno de 132°C, elas consideraram o pico máximo do tanδ para determinar o valor da temperatura de transição.

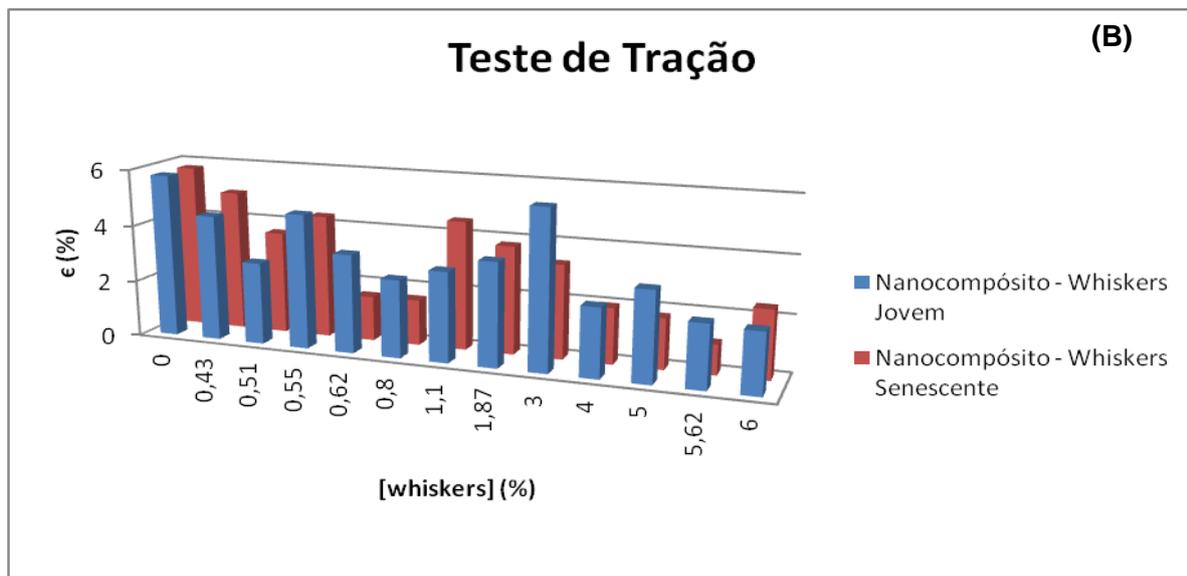
4.3. Nanocompósito – *Whiskers* Sem Modificação Superficial

4.3.1. Nanocompósito – Sem Ultrassom

Inicialmente foram preparados filmes com concentrações 0,43%, 0,51%, 0,55%, 0,62%, 0,8%, 1,1%, 1,87%, 3%, 4%, 5%, 5,62% e 6% de whiskers (jovem e senescente). Estes filmes foram preparados sem o uso do ultrassom, e foram caracterizados quanto a resistência a tração (Figura 37 (A) e (B)).

Figura 37: Histogramas de ensaio de tração: tensão x [*whiskers*] (A) e deformação x [*whiskers*] (B).



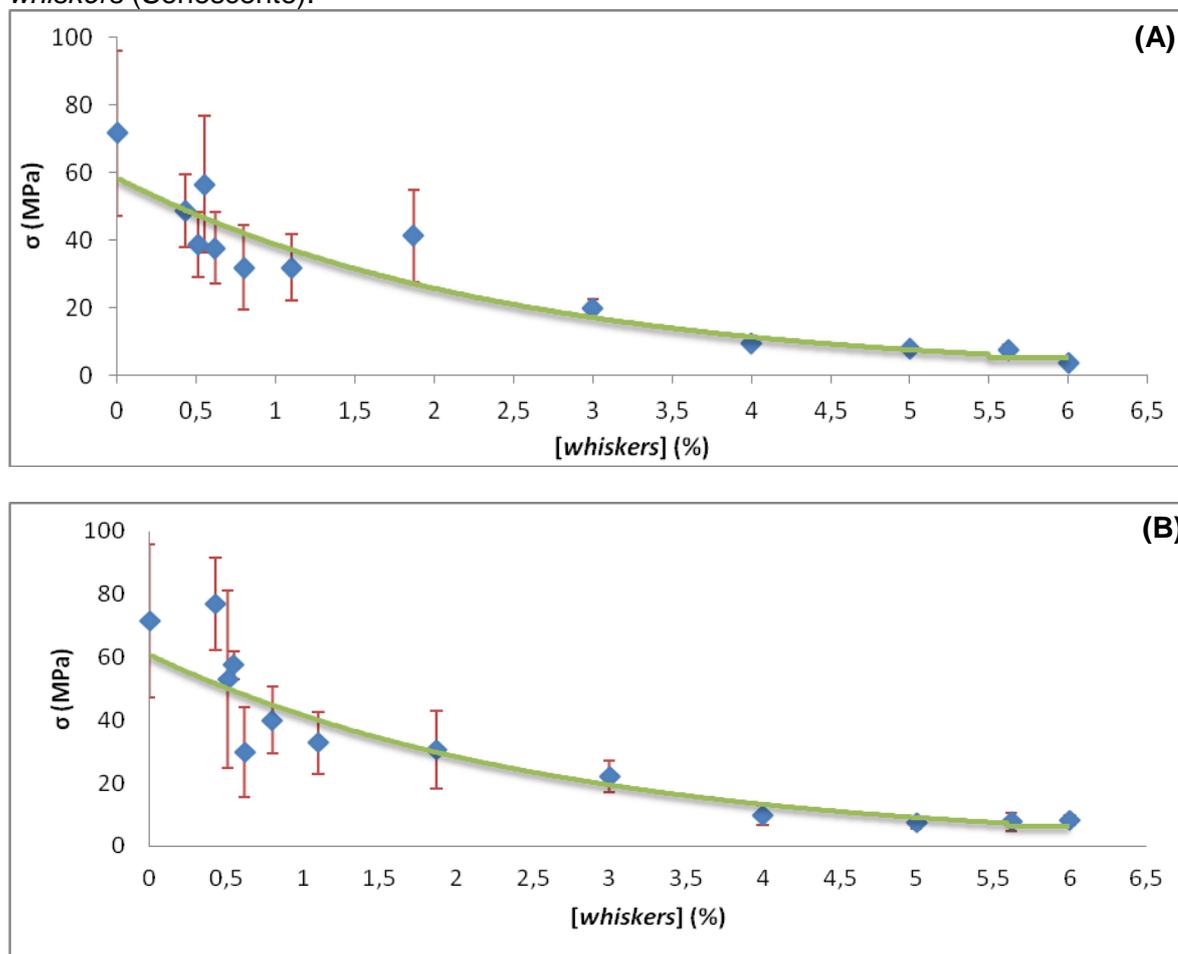


A partir do gráfico da Figura 37 (A) é possível observar que o nanocompósito 0,43% - *whiskers* (senescente) foi o material que apresentou maior resistência a tração ($\sigma = 76,81 \pm 14,66$ MPa) dentre todos os filmes testados, já o nanocompósito 0,55% - *whiskers* (jovem) apresentou a maior resistência a tração ($\sigma = 56,46 \pm 20,14$ MPa) dentre os nanocompósitos reforçados com *whiskers* (jovem), porém sua resistência permaneceu inferior a resistência máxima suportada pela matriz (AC, $\sigma = 71,5 \pm 24,33$ MPa).

Também se observou que quanto maior a concentração de *whiskers* menor a resistência a tração; isto também pode ser visualizado na Figura 37 (A) e (B).

Quanto à elongação não houve uma tendência entre a elongação máxima na ruptura relacionada com o aumento da concentração de *whiskers*. Entretanto a presença de nanocristais de celulose (carga rígida) causou uma diminuição na porcentagem de elongação na ruptura dos nanocompósitos.

Figura 38: Gráficos de dispersão [whiskers] x tensão: (A) *whiskers* (Jovem) e, (B) *whiskers* (Senescente).



Nos gráficos de dispersão das Figura 38 (A) e (B) encontram-se os valores máximos de tensão suportados pelos filmes até sua respectiva ruptura, também está incluído o valor de tensão do filme de acetato de celulose (0% de *whiskers*).

Nestes gráficos estão presentes as linhas de tendências, evidenciando que quanto maior a concentração de nanocristais de celulose menor a tensão suportada até a ruptura.

Este resultado está relacionado com a nanoestrutura do material. A diminuição dos valores de tensão suportados pelos filmes com maiores concentrações de reforço, é decorrente da dispersão não uniforme dos *whiskers* durante a preparação dos filmes. Os nanocristais formaram aglomerados e sem o uso do ultrassom estes não foram dispersos na matriz de AC de uma forma homogênea, o que resultou na ineficiência da interação

reforço/matriz, além disto o efeito do reforço depende da razão de aspecto, que no caso destes aglomerados, é muito baixa; assim os *whiskers* deixam de atuar como fibras e passam a atuar como partículas (CORRÊA, 2010).

Entretanto pode-se afirmar que no caso dos nanocompósitos - *whiskers* (senescente) 0,43% ocorreu certa interação entre o reforço e a matriz de AC, pois foi necessária tensões maiores para fraturar o nanocompósito que a necessária para fraturar a matriz polimérica.

Os nanocompósitos – *whiskers* (senescente) foram caracterizados quanto ao seu comportamento viscoelástico através da análise dinâmico-mecânica. Na Figura 39 podem ser observadas as curvas do módulo de armazenamento (E') e na Tabela 20 estão sendo apresentados os valores correspondentes de E' e das temperaturas de transição vítrea (T_g) obtidas através do pico do $\tan\delta$.

Figura 39: Curvas de módulo de armazenamento (E').

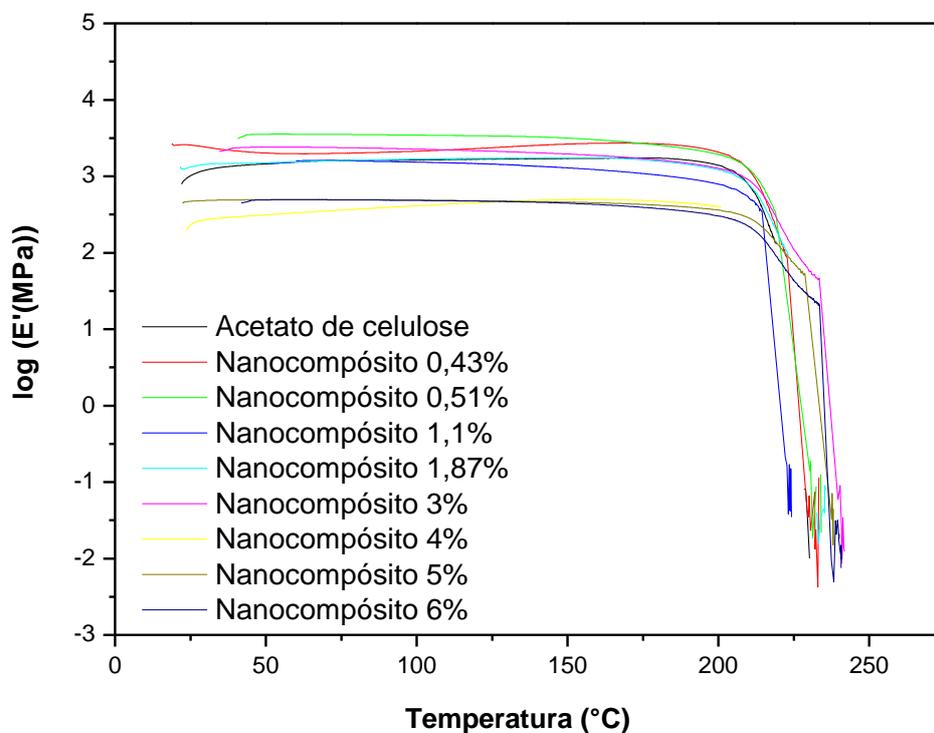


Tabela 20: Temperaturas de transição vítrea (T_g) e módulos de armazenamento (E') para o AC e os nanocompósitos – *whiskers* (senescente). Os valores de E' foram obtidos na temperatura de aproximadamente 200°C e a T_g como sendo o pico do $\tan\delta$.

Amostras	E' (MPa)	T_g (°C)
AC	1730	219
Nanocompósito 0,43%	2720	221
Nanocompósito 0,51%	3555	218
Nanocompósito 1,1%	1606	213
Nanocompósito 1,87%	1750	222
Nanocompósito 3,0%	2418	233
Nanocompósito 4,0%	500	220
Nanocompósito 5,0%	497	228
Nanocompósito 6,0%	493	233

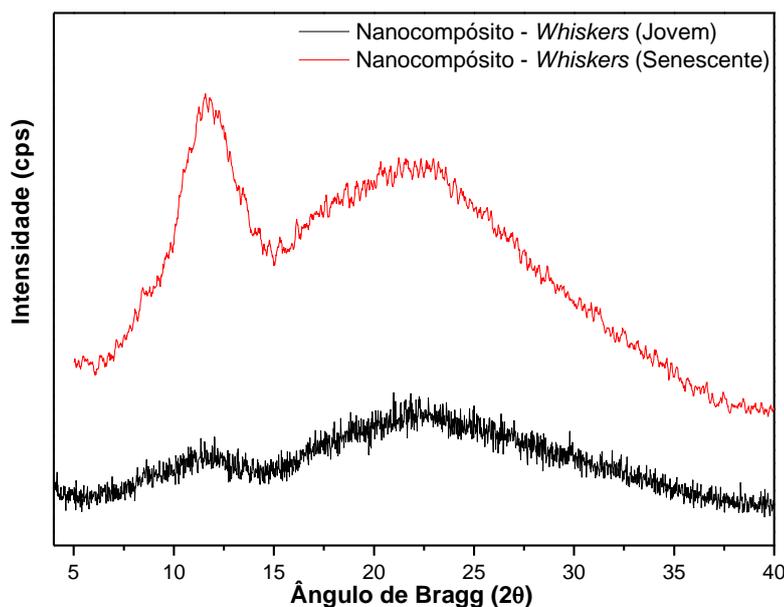
Tanto na curva de $\tan\delta$ do AC quanto nas curvas dos nanocompósitos não surgiram transições secundárias, apenas a transição primária que corresponde a temperatura de T_g do material (Tabela 20).

Com exceção dos nanocompósitos contendo 0,51%, 1,1% de *whiskers* os outros nanocompósitos apresentaram temperatura de T_g superiores a da matriz (AC); este aumento de temperatura era esperado, uma vez que, ao adicionar os *whiskers* aumenta-se a concentração de material cristalino, o que torna o filme mais rígido restringindo a mobilidade das cadeias, consequentemente aumentando a T_g .

O módulo de armazenamento geralmente é utilizado para avaliar o efeito do reforço em uma matriz polimérica. Normalmente, ao introduzir uma carga rígida em uma matriz polimérica de menor módulo resulta no aumento do módulo de armazenamento (E') do (nano)compósito final (ROMERO, 2009). A partir da Tabela 20 é possível observar que esse aumento no E' ocorreu nos nanocompósitos 0,43%, 0,51%, 1,87%, 3%, e nos demais filmes ocorreram diminuições nos valores dos módulos de armazenamento; ou seja, ao aumentar a concentração dos nanocristais acima de 3% o reforço torna-se ineficaz na interação na região da interface, não atuando como uma fase de reforço.

A partir da técnica de difração de raios-X foi possível determinar o índice de cristalinidade dos nanocompósitos 0,51% - *whiskers* (jovem) e 0,43% - *whiskers* (senescente). O difratograma está apresentado na Figura 40.

Figura 40: Difratograma de raios-X.



Foram calculados os I_c para os nanocompósitos, para isto utilizou-se a equação 16, porém adotou-se as difrações em $2\theta = 22^\circ$ e 15° . O I_c do filme de nanocompósito 0,51% - *whiskers* (jovem) apresentou 74,00% de cristalinidade, enquanto que o nanocompósito 0,43% - *whiskers* (senescente) apresentou 42,86% de cristalinidade.

O nanocompósito - *whiskers* (jovem) apresentou maior I_c que o nanocompósito preparado com *whiskers* (senescente), uma possível explicação para esta diferença no valor do índice seja devido a análise ter sido realizada uma única vez (sem replicatas), podendo a amostra ter sido analisada em alguma região que continha aglomerados de *whiskers* (jovem) resultando em valor elevado do I_c .

As análises de FTIR permitiram acompanhar possíveis alterações que tivessem ocorrido nas estruturas dos nanocompósitos se comparado com os *whiskers* e o AC. A Figura 41 apresenta o espectro de transmitância e na

Tabela 21 encontram-se valores de bandas características presentes nos nanocompósitos.

Figura 41: Espectros de FTIR dos nanocompósitos.

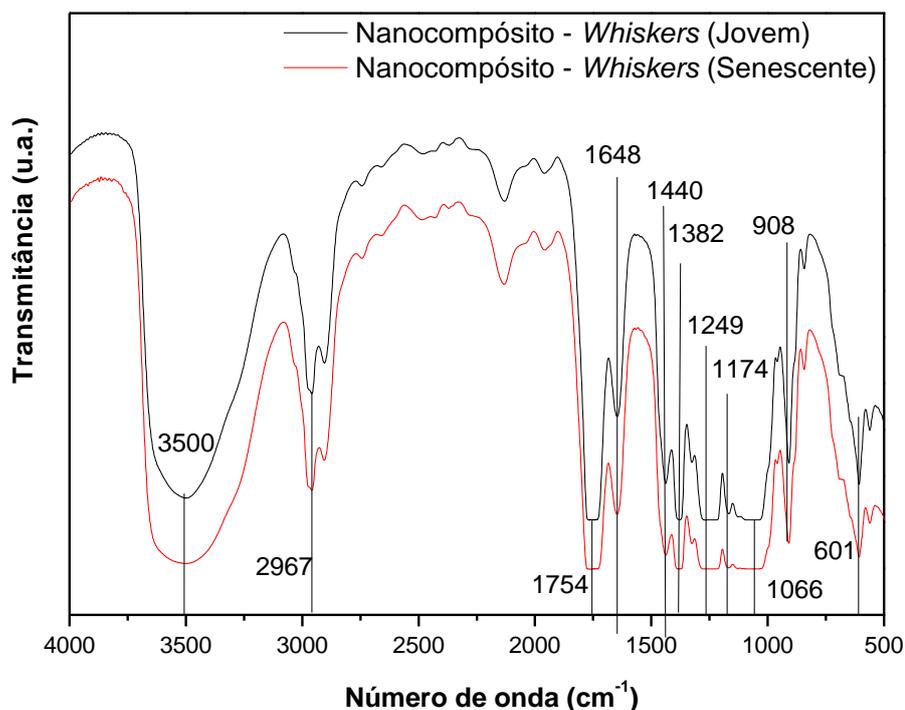


Tabela 21: Bandas características observadas nos espectros de FTIR (GURGEL, 2007; REN e SUN, 2010; PENG et al., 2010; SILVERSTEIN et al., 2006; MEIRELES, 2007; SOUSA et al., 2010; YANG, 1999)

Atribuições	Nanocompósito <i>Whiskers</i> (Jovem) ν (cm ⁻¹)	Nanocompósito <i>Whiskers</i> (Senescente) ν (cm ⁻¹)
γ OH intra e intermolecular – celulose e hemiceluloses	3500	3500
γ CH ₃ assimétrico	2967	2967
γ carbonila de éster	1754	1754
δ água	1648	1648
δ CH ₂ simétrico de celulose e hemiceluloses	1440	1440
δ CH – celulose e hemiceluloses	1382	1382
γ C-O – acetato	1249	1249
γ COC de ligação β -glucosídica –	1174	1174

celulose		
γ assimétrico C-OH do anel das xilana – hemiceluloses, γ CC e CO de celulose	1115	1115
γ assimétrico COC (cadeia de arabinose) – hemiceluloses	1066	1066
γ COC de ligação β -glucosídica, γ CCO e γ CCH – celulose	908	908
C-O grupos acetila	601	601

Nota: γ : estiramento e δ : deformação.

Na Figura 41 e na Tabela 20 é possível observar bandas características do AC e dos *whiskers* nos filmes de nanocompósitos, os espectros representam apenas um somatório das bandas já observadas para a matriz e o agente de reforço.

As curvas TG e DTG do acetato de celulose e dos nanocompósitos 0,51% - *whiskers* (jovem) e 0,43% - *whiskers* (senescente) são observadas na Figura 42, os três eventos estão identificados como I e II e III para os nanocompósitos enquanto para o AC são os dois eventos já discutidos no item 4.2.1.3. Na Tabela 22 estão apresentados os valores de temperatura inicial de degradação (T_i), temperatura final (T_f), temperatura do pico (T_{pico}) e a porcentagem de perda de massa em cada evento.

Figura 42: Curvas de TG dos nanocompósitos e do acetato de celulose. Razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sob fluxo de atmosfera de nitrogênio $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (A), -DTG (B).

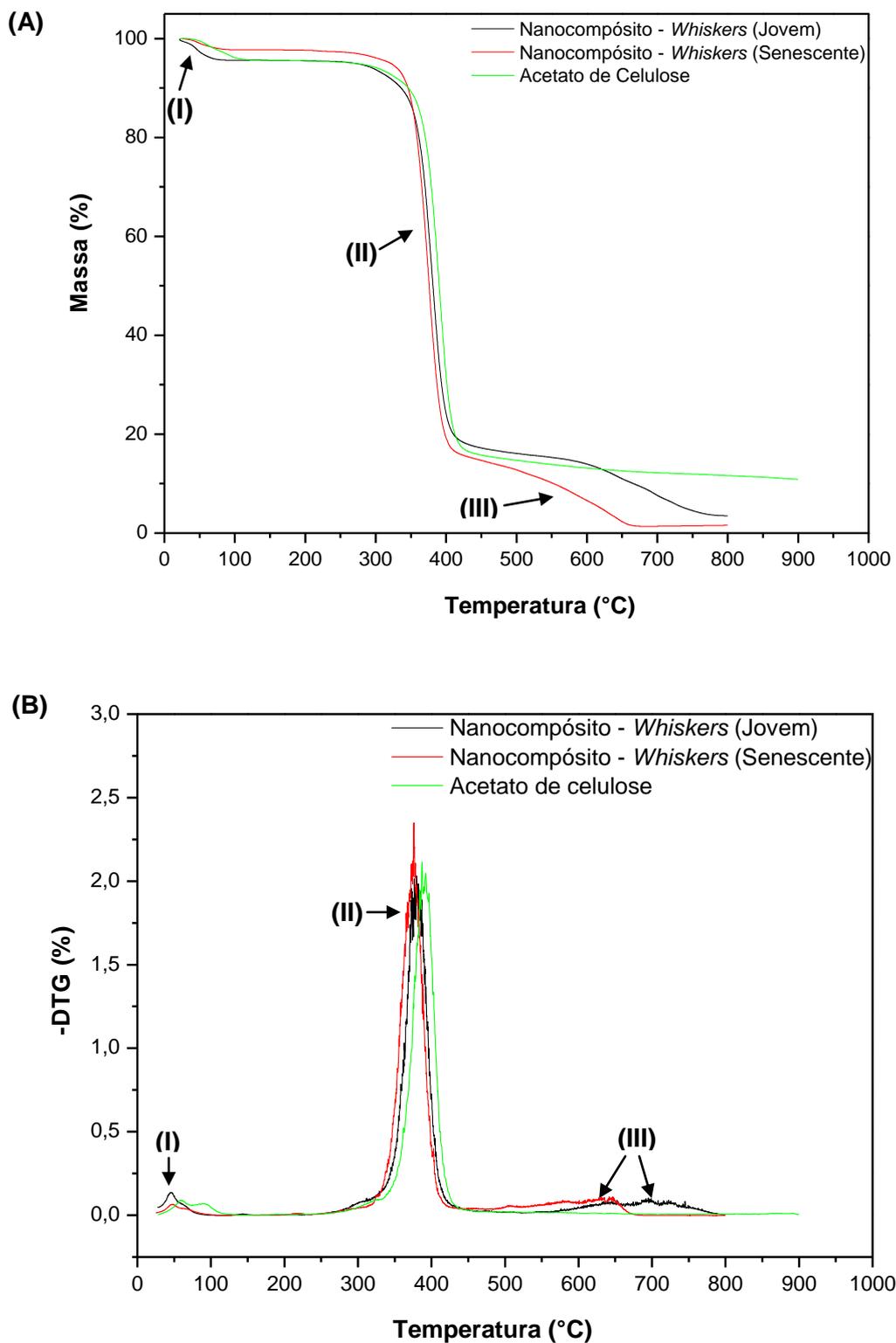


Tabela 22: Valores de temperatura inicial (T_i), temperatura final (T_f), temperatura do pico (T_{pico}) e a porcentagem de perda de massa dos eventos I, II e III

Evento		T_i (°C)	T_{pico} (°C)	T_f (°C)	Perda de massa (%)
I	Nanocompósito <i>Whiskers</i> (Jovem)	24	46	73	4,09
	Nanocompósito <i>Whiskers</i> (Senescente)	27	47	76	1,87
	Acetato de Celulose	25	73	100	4,40
II	Nanocompósito <i>Whiskers</i> (Jovem)	260	379	438	77,76
	Nanocompósito <i>Whiskers</i> (Senescente)	280	375	412	80,43
	Acetato de Celulose	255	389	473	79,82
III	Nanocompósito <i>Whiskers</i> (Jovem)	560	640	766	13,66
	Nanocompósito <i>Whiskers</i> (Senescente)	412	603	657	14,56
	Acetato de Celulose	--	--	--	--

As curvas TG e DTG apresentadas na Figura 42 e os dados na Tabela 22 mostram um decréscimo de massa de cerca de 4% para os nanocompósitos -*whiskers* (jovem) e para o acetato de celulose, em uma faixa de temperatura com início em 25°C e término em 73°C para o nanocompósito e término em 100°C para o AC, já para a amostra de nanocompósito - *whiskers* (senescente) a perda de massa foi de 1,87% com início em 25°C e término em torno de 76°C. Esta perda de massa corresponde à evaporação de água, evento I (MATHEW, et al., 2011; LI et al., 2009). Este evento também pode estar relacionado com a evaporação do solvente (acetona) cujo ponto de ebulição é de 56°C.

Entre as temperaturas de 73°C amostras nanocompósito - *whiskers* (jovem) e 260°C; 76°C amostras nanocompósito - *whiskers* (senescente) e 280°C, as amostras apresentaram pequena perda de massa, indicando estabilidade térmica do material; uma faixa de temperatura maior que a do filme de AC, uma vez que o filme de AC começa a degradar em 255°C; maior também que a T_i de degradação dos *whiskers* (jovem e senescente) que é de

243°C (Tabela 14). Portanto os nanocompósitos apresentam maior estabilidade térmica que o reforço e a matriz.

Entre as temperaturas de 260°C e 438°C amostras nanocompósito - *whiskers* (jovem) e entre 280°C e 412°C nanocompósito - *whiskers* (senescente) houve a maior perda de massa, variando entre 78% e 80%. Este segundo evento corresponde à degradação da celulose envolvendo reações de despolimerização, desidratação e decomposição das unidades glicosídicas, a decomposição e despolimerização da hemicelulose (macromolécula residual visualizada nos espectros de FTIR), e ruptura dos grupos acetato (LI e SUN, 2010; REN e SUN, 2010; LI et al., 2009; TEIXEIRA et al., 2010 (a); SAXENA et al., 2011; MEIRELES, 2007; SOUSA et al., 2010).

Entre as temperaturas de 560°C até 766°C houve perda de massa de aproximadamente 13,66% na amostra de nanocompósito - *whiskers* (jovem), e entre 412°C e 657°C houve perda de 14,56% em massa na amostra de nanocompósito - *whiskers* (senescente). Este terceiro evento corresponde à continuação da decomposição das hemiceluloses (SAXENA et al., 2011; LI e SUN, 2010; REN e SUN, 2010).

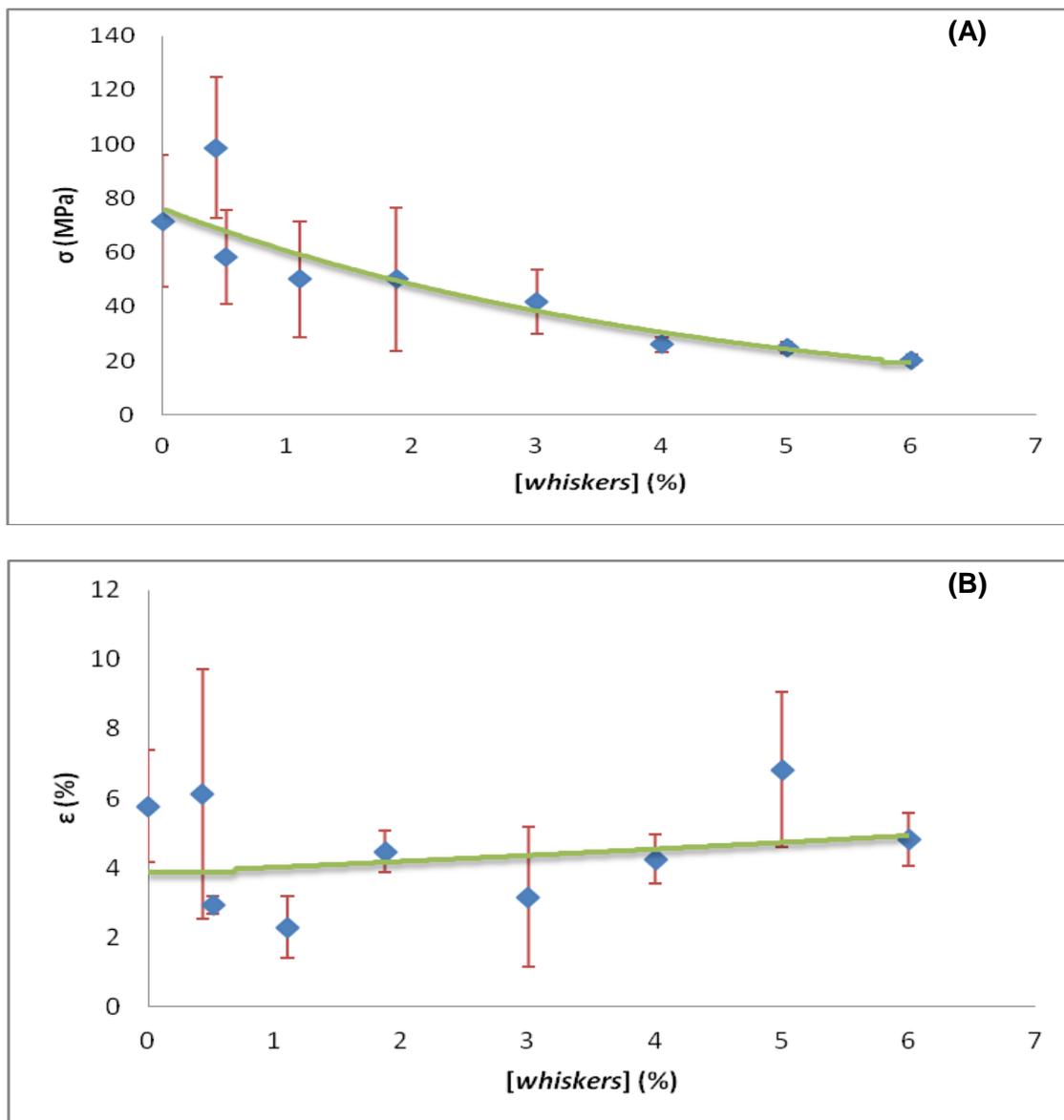
4.3.2. Nanocompósito – Com Ultrassom

Foram preparados nanocompósitos reforçados com *whiskers* (senescente) nas concentrações 0,43%, 0,51%, 1,1%, 1,87%, 3%, 4%, 5% e 6% utilizando o ultrassom; a fim de que houvesse uma maior homogeneidade na dispersão dos nanocristais de celulose na matriz e assim as propriedades mecânicas fossem melhoradas ainda mais.

Os filmes com ultrassom foram preparados utilizando apenas *whiskers* (senescente), uma vez que, os *whiskers* (jovem) na maioria das concentrações apresentaram valores de resistência à tração inferiores se comparado com as mesmas concentrações dos nanocompósitos - *whiskers* (senescente). Além do fato de que em nenhuma concentração os filmes contendo *whiskers* (jovem) apresentaram maior resistência que a matriz de AC (Figuras 37 (A) e 38 (A)).

A caracterização quanto à resistência a tração dos nanocompósitos – *whiskers* (senescente) com ultrassom é mostrada na Figura3.

Figura 43: Gráficos de dispersão: (A) [*whiskers*] x tensão (Senescente) e, (B) deformação x [*whiskers*].



A partir do gráfico da Figura 43 (A) é possível observar que o nanocompósito 0,43% - *whiskers* (senescente) foi o material que apresentou maior resistência a tração ($\sigma = 98,72 \pm 25,90$ MPa), sua resistência superou a resistência máxima suportada pela matriz (AC, $\sigma = 71,5 \pm 24,33$ MPa).

No gráfico (Figura 43 (A)) também foi possível visualizar a linha de tendências, evidenciando que quanto maior a concentração de nanocristais de celulose menor a tensão suportada até a ruptura.

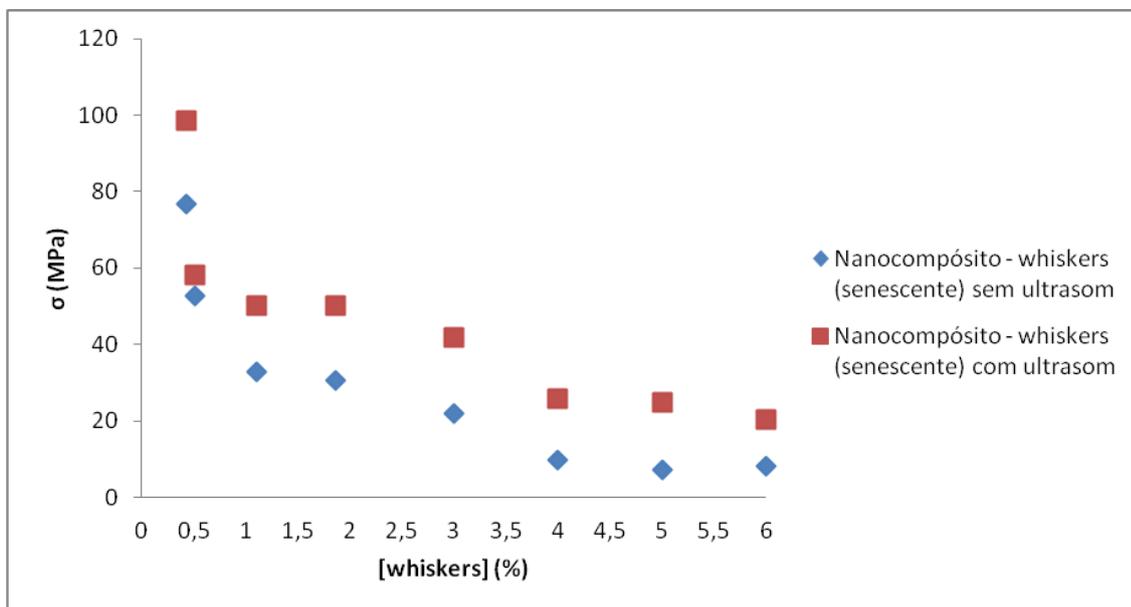
A partir dos ensaios de tração realizados com os nanocompósitos - com ultrassom, observou-se que o material que apresentou melhor resistência a tração foi o filme contendo 0,43% de *whiskers* (senescente); ou seja, foi necessária baixa concentrações de *whiskers* para obter a máxima percolação e assim atingir a maior eficiência do reforço ao nanocompósito.

Os nanocristais com o uso do ultrassom foram dispersos na matriz de AC de uma forma mais homogênea, o que resultou na maior eficiência da interação reforço/matriz, porém além da dispersão dos nanocristais o reforço depende do limite de percolação, que no caso destes nanocompósitos foi atingido com 0,43% de reforço, concentrações acima deste valor deixaram de atuar como fibras e passam a atuar como partículas diminuindo os valores de resistência a tração.

Quanto à alongação não houve uma tendência esperada entre a alongação máxima na ruptura relacionada com a concentração de *whiskers*. O esperado era que a deformação diminuísse com o aumento da concentração de *whiskers*, uma vez que o material está ficando mais cristalino com o aumento da concentração dos nanocristais, o que torna material mais rígido; mas o observado (Figura 43 (B)) foi o contrário, está aumentando a deformação com o aumento da concentração da fase cristalina (linha de tendência).

Foi construído um gráfico com os valores máximos de tensão na ruptura para os nanocompósitos – *whiskers* (senescente) com e sem ultrassom, Figura 44.

Figura 44: Gráfico de dispersão tensão x [*whiskers*].



Na Figura 44 é possível observar que em todas as concentrações os nanocompósitos – *whiskers* (senescente) com ultrassom apresentaram valores de resistência a tração superiores aos nanocompósitos – *whiskers* (senescente) sem ultrassom; o que comprova que a melhor dispersão dos nanocristais de celulose através do uso do ultrassom, possibilita melhorias na propriedade mecânica dos filmes.

Os nanocompósitos – *whiskers* (senescente) com ultrassom foram caracterizados quanto ao seu comportamento viscoelástico através da análise dinâmico-mecânica. Na Figura 45 podem ser observadas as curvas do módulo de armazenamento (E') e na Tabela 23 estão sendo apresentados os valores correspondentes de E' e das temperaturas de transição vítrea (T_g) obtidas através do pico do $\tan\delta$.

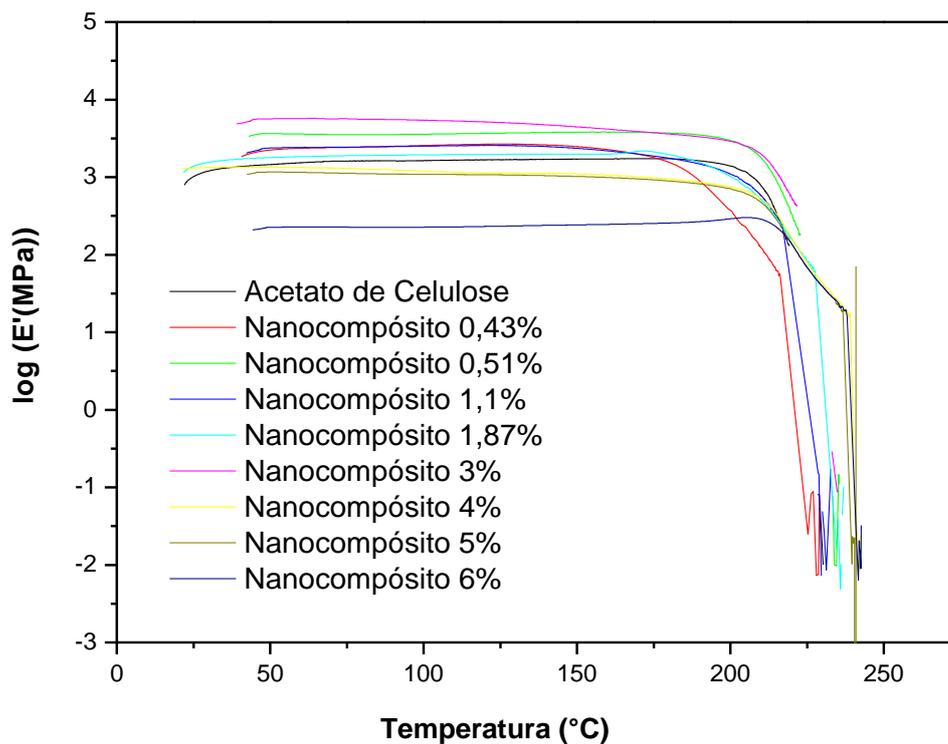
Figura 45: Curvas de módulo de armazenamento (E').

Tabela 23: Temperaturas de transição vítrea (T_g) e módulos de armazenamento (E') para o AC e os nanocompósitos – *whiskers* (senescente) com ultrassom. Os valores de E' foram obtidos na temperatura de aproximadamente 200°C e a T_g como sendo o pico do $\tan\delta$.

Amostras	E' (MPa)	T_g (°C)
AC	1730	219
Nanocompósito 0,43%	2669	216
Nanocompósito 0,51%	3812	223
Nanocompósito 1,1%	2547	217
Nanocompósito 1,87%	2181	227
Nanocompósito 3,0%	5654	221
Nanocompósito 4,0%	1346	223
Nanocompósito 5,0%	1164	221
Nanocompósito 6,0%	301	223

Na curva de $\tan\delta$ do AC e nas curvas dos nanocompósitos não surgiram transições secundárias, apenas a transição primária que corresponde a temperatura de T_g do material (Tabela 23).

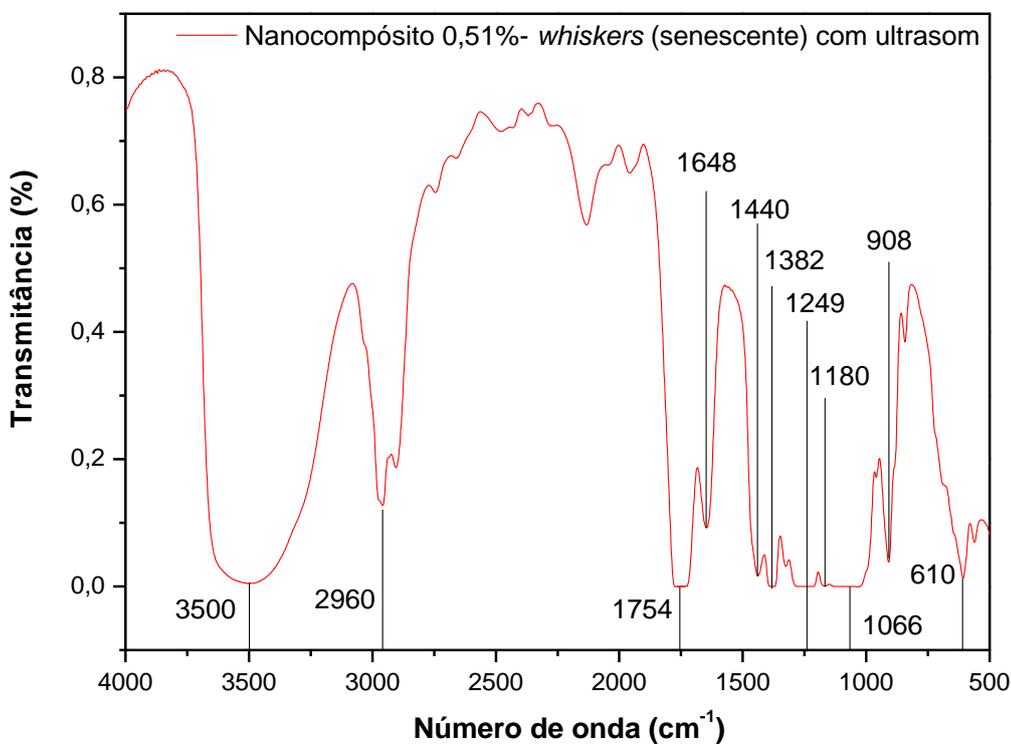
Com exceção dos nanocompósitos contendo 0,43% e 1,1% de *whiskers* os outros nanocompósitos apresentaram temperatura de T_g superiores a da

matriz (AC); este aumento de temperatura era esperado, uma vez que, ao adicionar os *whiskers* aumenta-se a concentração de material cristalino, o que torna o filme mais rígido restringindo a mobilidade das cadeias, conseqüentemente aumentando a T_g .

Como já foi discutido o módulo de armazenamento geralmente é utilizado para avaliar o efeito do reforço em uma matriz polimérica (ROMERO, 2009). A partir da Tabela 20 é possível observar que esse aumento no E' ocorreu para a maioria dos nanocompósitos com exceção dos filmes contendo 4%, 5% e 6% de *whiskers* (senescente), ou seja, ao aumentar a concentração do reforço este se torna ineficaz na interação da região da interface não atuando como um reforço; já em baixas concentrações há uma maior interação reforço/matriz, tornando o filme mais rígido o que resulta em maiores valores de E' .

A análise de FTIR permitiu acompanhar possíveis alterações que tivessem ocorrido nas estruturas dos nanocompósitos devido ao uso do ultrassom. A Figura 46 apresenta o espectro de transmitância.

Figura 46: Espectro de FTIR do nanocompósito 0,51% - *whiskers* (senescente) com ultrassom.



A partir da Figura 46 é possível observar que não houve nenhuma alteração na estrutura do nanocompósito após o uso do ultrassom, as bandas são as mesmas presentes na Figura 41, e os estiramentos e as deformações características deste material encontram-se na Tabela 21. A semelhança entre os espectros (Figura 41 e 46) era esperada, uma vez que o ultrassom é utilizado para dispersar os *whiskers* e não ocorre nenhuma reação química neste procedimento, logo não surgiria nenhuma nova banda no espectro da Figura 46.

As curvas de TG e DTG do acetato de celulose e dos nanocompósitos - *whiskers* (senescente) com ultrassom estão ilustradas na Figura 47, os três eventos estão identificados como I e II e III para os nanocompósitos enquanto para o AC são os dois eventos já discutidos no item 4.2.1.3. Na Tabela 24 estão apresentados os valores de temperatura inicial de degradação (T_i), temperatura final de degradação (T_f), temperatura do pico (T_{pico}) e a porcentagem de perda de massa em cada evento.

Figura 47: Curvas de TG dos nanocompósitos e do acetato de celulose. Razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sob fluxo de atmosfera de nitrogênio $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (A), -DTG (B).

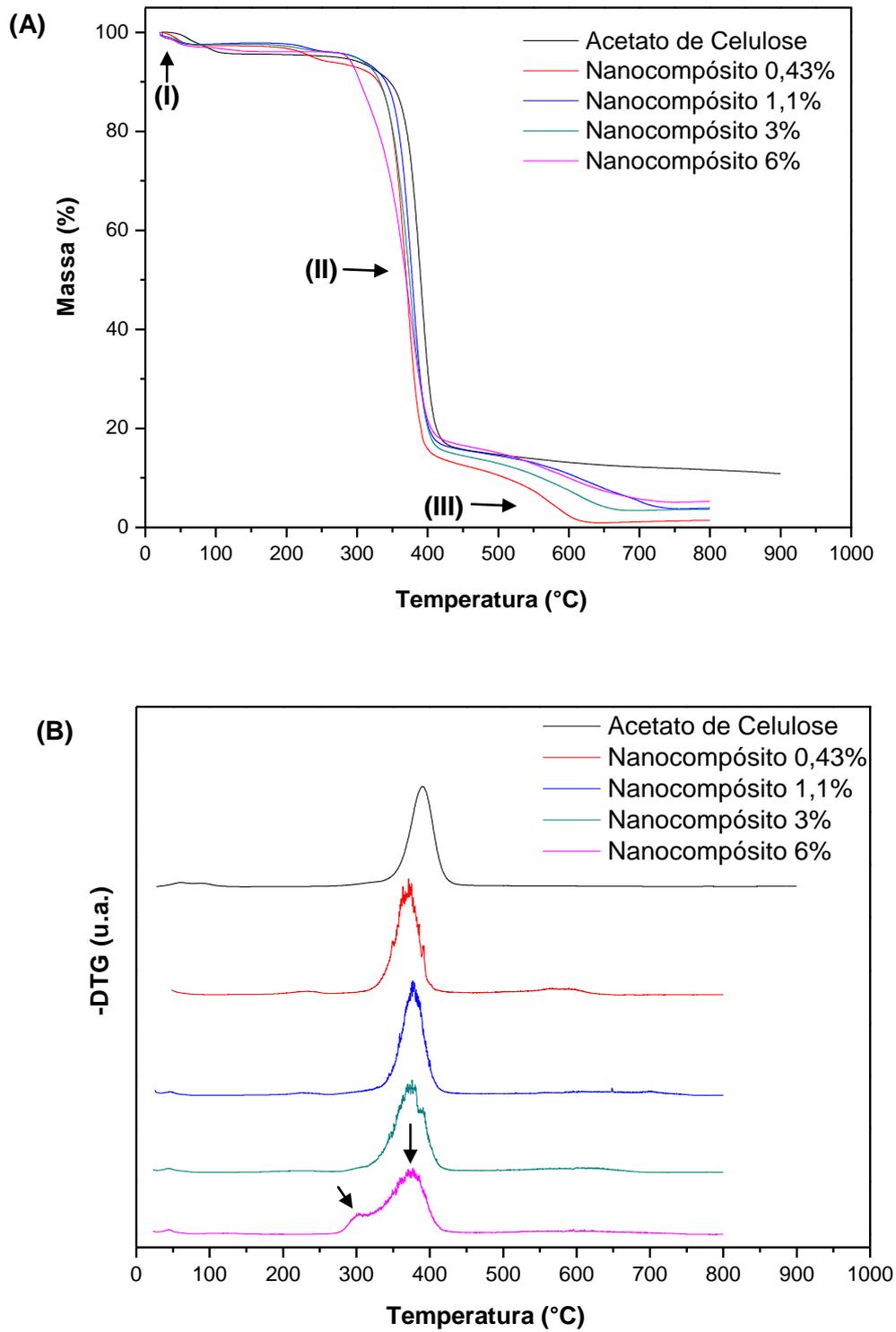


Tabela 24: Valores de temperatura inicial (T_i), temperatura final (T_f), temperatura do pico (T_{pico}) e a porcentagem de perda de massa dos eventos I, II e III

Evento		T_i (°C)	T_{pico} (°C)	T_f (°C)	Perda de massa (%)
I	Acetato de Celulose	25	73	100	4,40
	Nanocompósito 0,43%	23	48	59	2,41
	Nanocompósito 1,1%	23	45	61	2,41
	Nanocompósito 3%	22	47	62	2,41
	Nanocompósito 6%	24	43	76	2,41
II	Acetato de Celulose	255	389	473	79,82
	Nanocompósito 0,43%	260	370	404	79,96
	Nanocompósito 1,1%	266	378	410	78,8
	Nanocompósito 3%	285	378	411	79,96
	Nanocompósito 6%	266	375	416	78,00
III	Acetato de Celulose	--	--	--	--
	Nanocompósito 0,43%	404	580	620	13,35
	Nanocompósito 1,1%	620	586	730	13,02
	Nanocompósito 3%	411	589	660	12,27
	Nanocompósito 6%	416	572	719	13,01

Conforme já discutido em outras curvas TG e DTG o primeiro evento trata-se da perda de massa corresponde a evaporação de água, evento I (MATHEW, et al., 2011; LI et al., 2009). E também a evaporação da acetona.

Entre as temperaturas de 76° e 266°C para as amostras nanocompósito 6%; 61/62° e 266/285°C para as amostras nanocompósitos 1,1 e 3% respectivamente; e entre 59°C e 260°C para a amostra de nanocompósito 0,43% observa-se pequena perda de massa, indicando estabilidade térmica dos filmes de nanocompósitos; uma faixa de temperatura maior que a do filme de AC, uma vez que o filme de AC começa a degradar em 255°C; maior também que a T_i de degradação dos *whiskers* (jovem e senescente) que é de 243°C (Tabela 14). Portanto nanocompósitos tanto os preparados sem ultrassom quanto os preparados utilizando o ultrassom apresentam maior estabilidade térmica que o reforço e a matriz individualmente.

O segundo evento é onde ocorre maior perda de massa (cerca de 78,8 e 79,96%). Este segundo evento corresponde à degradação da celulose envolvendo reações de despolimerização, desidratação e decomposição das unidades glicosídicas, a decomposição e despolimerização da hemicelulose (macromolécula residual visualizada no espectro de FTIR) e a ruptura dos grupos acetatos (LI e SUN, 2010; REN e SUN, 2010; LI et al., 2009; TEIXEIRA et al., 2010 (a); SAXENA et al., 2011; MEIRELES, 2007; SOUSA et al., 2010).

Na curva de $-DTG$ do nanocompósito 6% (Figura 47 (B)) é possível observar dois picos máximos no segundo evento; o primeiro corresponde a decomposição das hemiceluloses, e o segundo a degradação da celulose e a ruptura dos grupos acetatos (MOREIRA, 2010).

O terceiro evento corresponde à continuação da decomposição da hemicelulose (SAXENA et al., 2011; LI e SUN, 2010; REN e SUN, 2010).

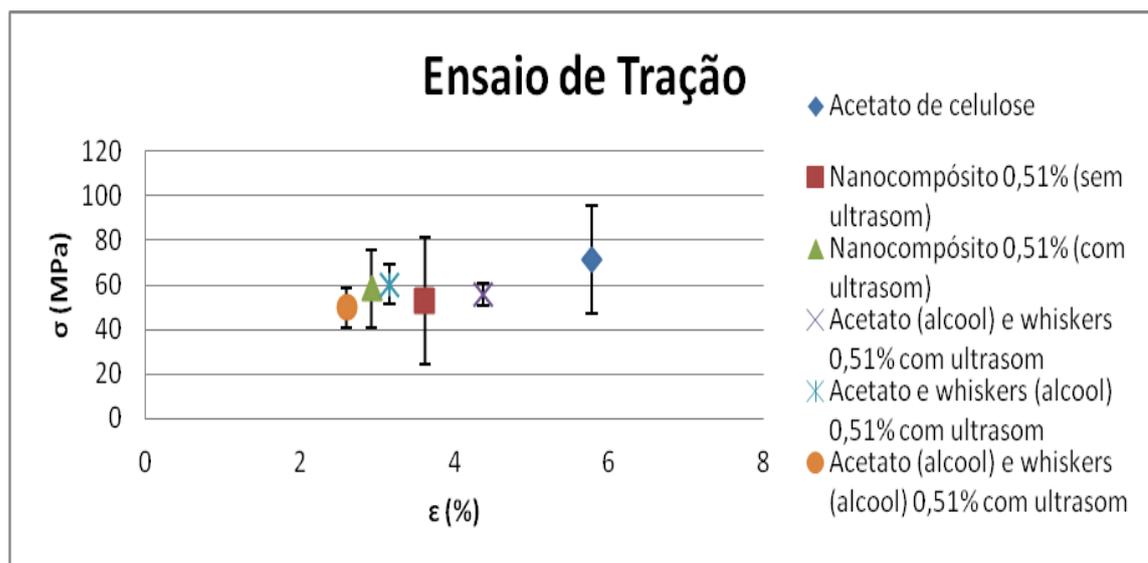
4.3.3. Nanocompósito – Com Ultrasom e Álcool

Os nanocompósitos 0,43% - *whiskers* (senescente) foram os materiais que apresentaram maiores resistência a tração, valores superiores ao da matriz de AC. O nanocompósito 0,43% - *whiskers* (senescente) sem ultrasom melhorou 7,43% de resistência enquanto que o nanocompósito 0,43% - *whiskers* (senescente) com ultrasom melhorou em 38,07% se comparado ao valor médio obtido para o AC.

A fim de melhorar ainda mais as propriedades mecânicas dos nanocompósitos, foram preparados nanocompósitos 0,51% com AC, *whiskers* (senescente) e álcool cetílico, nas seguintes combinações: *whiskers* e álcool cetílico, AC e álcool cetílico e; AC com álcool cetílico e *whiskers* e álcool cetílico; conforme descrito na metodologia 3.3.2. Filmes preparados por essas combinações foram obtidos e caracterizados quanto à resistência a tração, a combinação do filme que apresentou melhor valor de resistência a tração foi selecionado e assim as outras concentrações de nanocompósitos foram preparadas.

A caracterização quanto à resistência a tração dos nanocompósitos – *whiskers* (senescente) com ultrassom e álcool cetílico é apresentada na Figura 48.

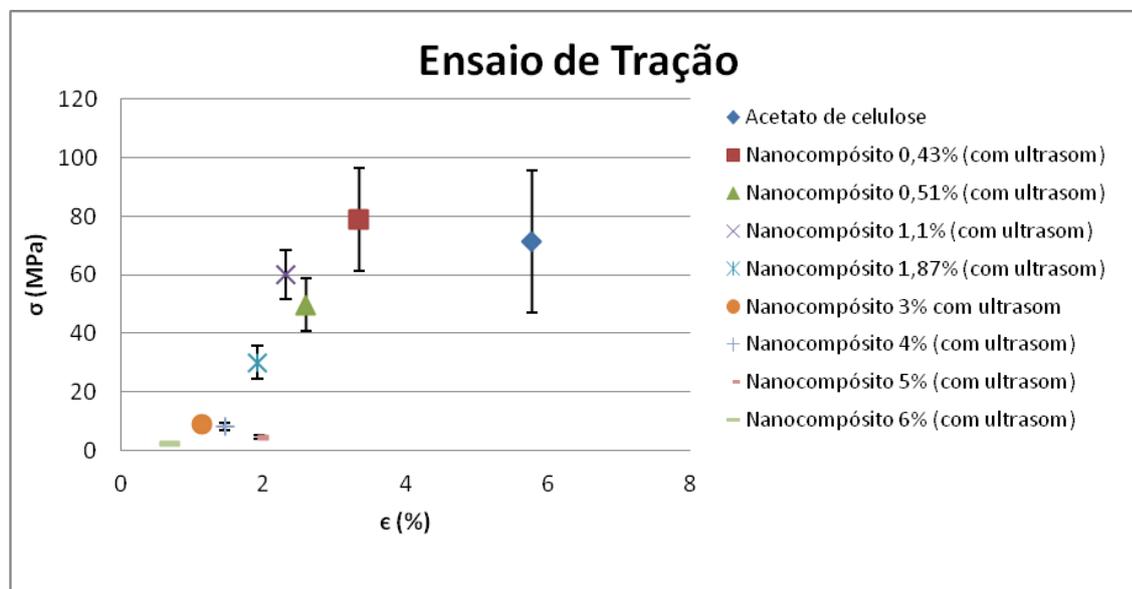
Figura 48: Gráfico de dispersão de ensaio de tração: nanocompósito 0,51% - *whiskers* (senescente).



Analisando o gráfico (Figura 48) é possível concluir que a melhor condição foi a do álcool adicionado aos *whiskers*, embora esta condição tenha apresentado uma média de valor de resistência à tração próxima as outras condições. Também é notável que nenhuma das combinações entre reforço, álcool cetílico e matriz apresentou valores de tensão superiores a matriz de AC, o que permite concluir que neste filme (nanocompósito 0,51%) não houve uma boa interação na região da interface, o que impossibilitou melhorar as propriedades mecânicas.

A partir das análises dos resultados da Figura 48 foram preparados filmes de nanocompósito nas concentrações: 0,43%, 1,1%, 1,87%, 3%, 4%, 5% e 6% com *whiskers* (senescente) ultrassom e álcool. A caracterização quanto à resistência à tração dos nanocompósitos – *whiskers* (senescente) com álcool e ultrassom é apresentada na Figura 49.

Figura 49: Gráfico de dispersão de ensaio de tração dos nanocompósito - *whiskers* (senescente) com álcool cetílico e ultrasom.

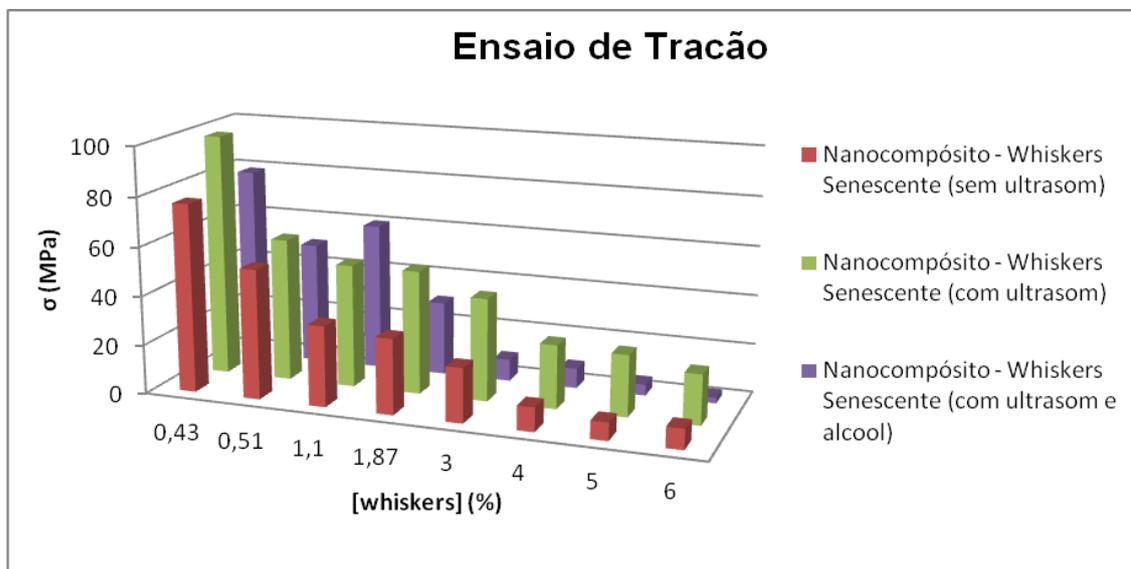


A partir do gráfico de dispersão (Figura 49) observa-se que o nanocompósito 0,43% - *whiskers* (senescente) com álcool cetílico e ultrasom foi o material que apresentou maior resistência a tração ($\sigma = 78,83 \pm 17,64$), um aumento de 10,25% no valor de tensão se comparado com a matriz de AC. Entretanto a condição que mais melhorou a propriedade mecânica foi a de utilizar somente o ultrasom nos *whiskers*, com isto houve um aumento de 38,07% no valor de tensão máxima para o filme de nanocompósito 0,43% - *whiskers* (senescente). Portanto o uso do álcool na preparação dos filmes embora tenha melhorado a resistência a tração (nanocompósito 0,43% - $\sigma = 78,83 \pm 17,64$) não foi o método que apresentou os melhores resultados.

Também foi possível concluir que ao adicionar os nanocristais aos filmes, estes se tornam mais cristalinos e rígidos reduzindo a deformação o que resulta em valores menores de elongação (ϵ); e ao aumentar a concentração destes nanocristais de celulose mais o material torna-se rígido, diminuindo resistência e elongação.

O histograma da Figura 50 mostra uma comparação entre os valores máximos de tensões na ruptura para os nanocompósitos - *whiskers* (senescente) sem ultrasom, com ultrasom e com ultrasom e álcool.

Figura 50: Histograma: tensão x [whiskers].



Como já foi discutido anteriormente a metodologia utilizada que resultou em melhores propriedades foi a utilizando ultrasom. A partir do gráfico (Figura 50), com exceção do nanocompósito 1,1% com ultrasom e álcool cetílico, em todas as concentrações de *whiskers* os nanocompósitos com ultrasom foram os que apresentaram os maiores valores de tensões suportadas na ruptura.

Os nanocompósitos – *whiskers* (senescente) com ultrasom e álcool foram caracterizados quanto ao seu comportamento viscoelástico através da análise dinâmico-mecânica. Na Figura 51 podem ser observadas as curvas do módulo de armazenamento (E') e na Tabela 25 encontram-se os valores de E' e T_g (obtidos através do pico do $\tan\delta$).

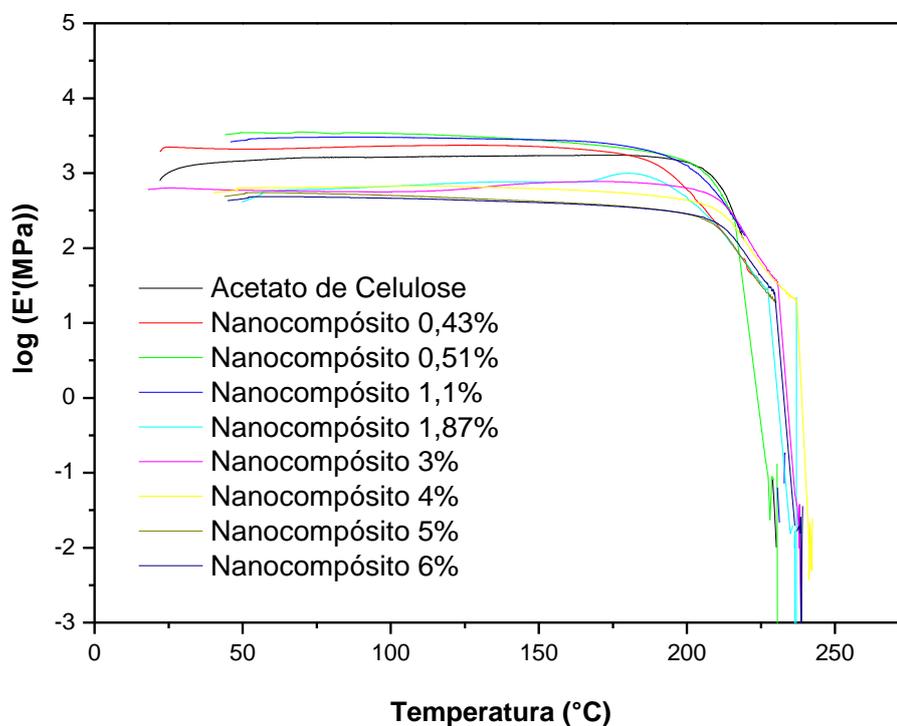
Figura 51: Curvas de módulo de armazenamento (E').

Tabela 25: Temperaturas de transição vítrea (T_g) e módulos de armazenamento (E') para o AC e os nanocompósitos – *whiskers* (senescente) com álcool e ultrassom. Os valores de E' foram obtidos na temperatura de aproximadamente 200°C e a T_g como sendo o pico do $\tan\delta$

Amostras	E' (MPa)	T_g (°C)
AC	1730	219
Nanocompósito 0,43%	2349	220
Nanocompósito 0,51%	3544	215
Nanocompósito 1,1%	3028	219
Nanocompósito 1,87%	997	219
Nanocompósito 3,0%	772	230
Nanocompósito 4,0%	675	236
Nanocompósito 5,0%	549	222
Nanocompósito 6,0%	485	235

Na curva de $\tan\delta$ do AC e nas curvas dos nanocompósitos não surgiram transições secundárias, apenas a transição primária que corresponde à temperatura de T_g (Tabela 25).

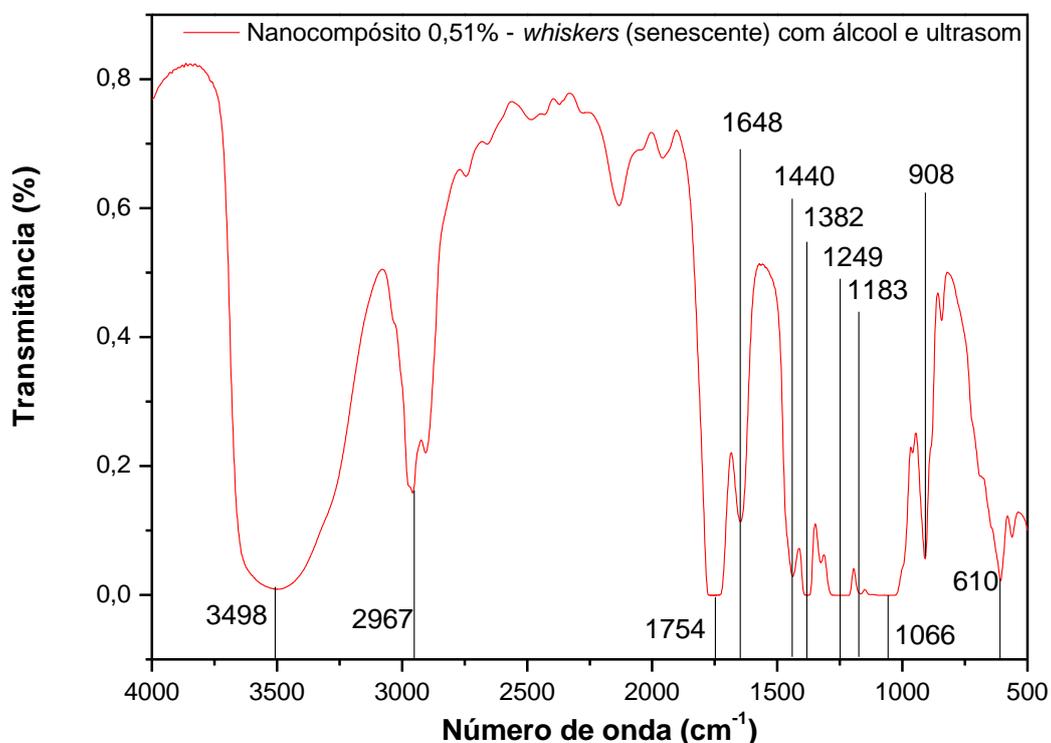
Com exceção do nanocompósito contendo 0,51% de *whiskers* os outros nanocompósitos apresentaram temperatura de T_g superiores ou iguais a da

matriz (AC); este aumento de temperatura era esperado, uma vez que, ao adicionar os *whiskers* aumenta-se a concentração de material cristalino, o que torna o filme mais rígido restringindo a mobilidade das cadeias, conseqüentemente aumentando a T_g .

A partir da Tabela 25 é possível observar que esse aumento no E' ocorreu para os nanocompósitos 0,43%, 0,51% e 1,1% a maioria dos filmes ao aumentar a concentração do reforço este se tornou ineficaz na interação da região da interface não atuando como um reforço; já em baixas concentrações há uma maior interação reforço/matriz, tornando o filme mais rígido o que resulta em maiores valores de E' .

A análise de FTIR permitiu visualizar possíveis alterações que tivessem ocorrido nas estruturas dos nanocompósitos ao adicionar o álcool cetílico. A Figura 52 apresenta o espectro de transmitância.

Figura 52: Espectro de FTIR.



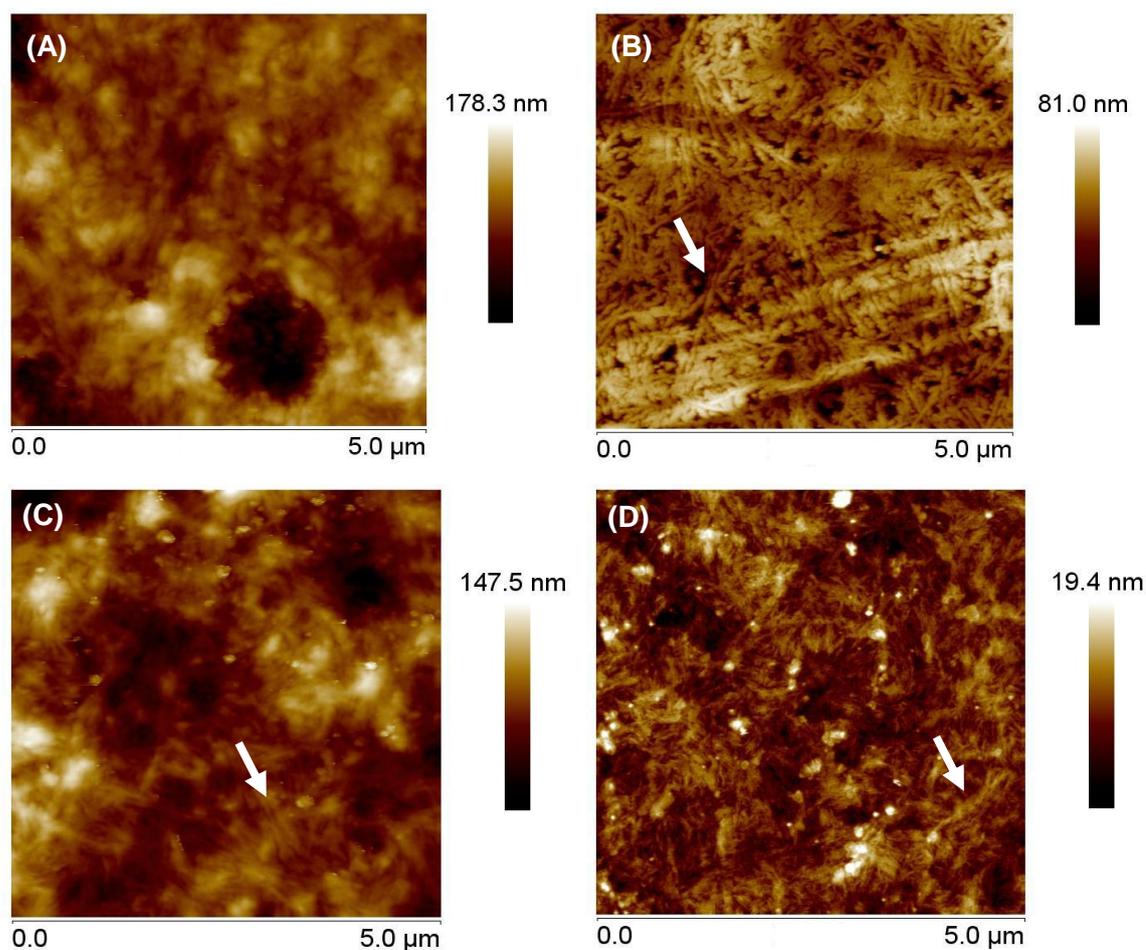
A partir da Figura 52 é possível observar que não houve nenhuma alteração em função química na estrutura do nanocompósito após a inserção do álcool cetílico, as bandas são as mesmas presentes na Figura 41, e os valores de estiramentos e as deformações características deste material encontram-se na Tabela 21. A semelhança entre os espectros (Figura 41 e 52) era esperada, uma vez que o álcool apresenta uma função hidroxila (-OH), que já está presente no AC e nos *whiskers*, portanto não surgiria nenhuma nova banda no espectro da Figura 52.

4.3.4. Nanocompósito 0,43% - *Whiskers* (Senescente)

A partir dos ensaios de tração realizados com os nanocompósitos, observou-se que os materiais que apresentaram melhores propriedades mecânicas foram os filmes contendo 0,43% de *whiskers* (senescente); ou seja, foi necessária baixa concentrações de *whiskers* para obter a máxima percolação e assim atingir a maior eficiência do reforço ao nanocompósito.

As morfologias dos filmes de nanocompósitos 0,43% - *whiskers* (senescente) e do AC foram observadas através do microscópio de força atômica (AFM) (Figura 53).

Figura 53: Imagens de AFM - Altura (5 μm x 5 μm): (A) filme de acetato de celulose, (B) nanocompósito – sem ultrasom, (C) nanocompósito – com ultrasom e (D) nanocompósito – com ultrasom e álcool cetílico.

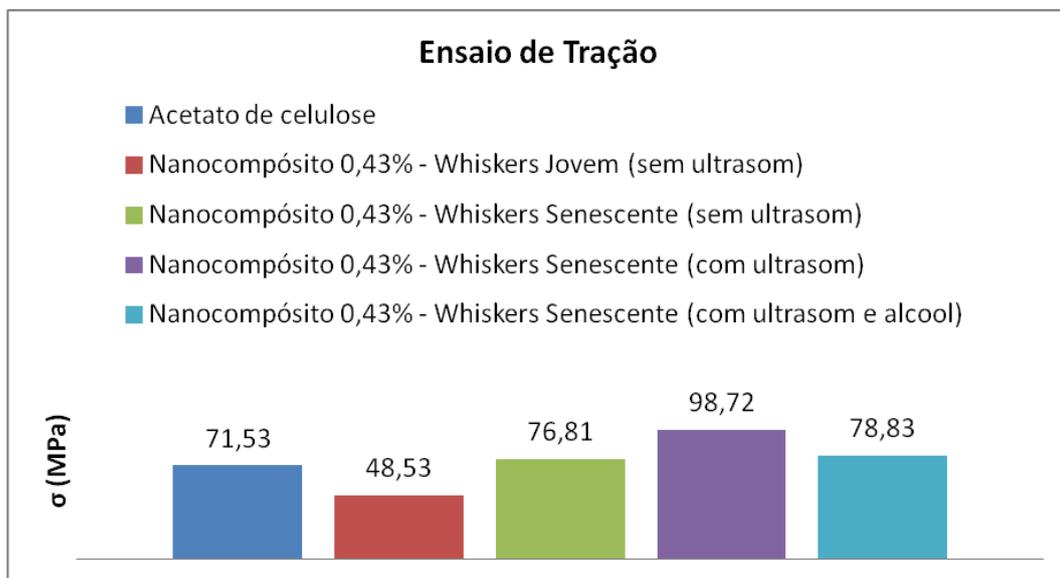


A Figura 53 (A) mostra a morfologia do filme de AC (matriz), a superfície deste filme mostrou certa rugosidade que também é observado nos demais filmes dos nanocompósitos.

Com relação aos nanocompósitos (Figura 53 (B), (C) e (D)) podem ser observadas nanofibras dispersas na matriz (como indicado na figura).

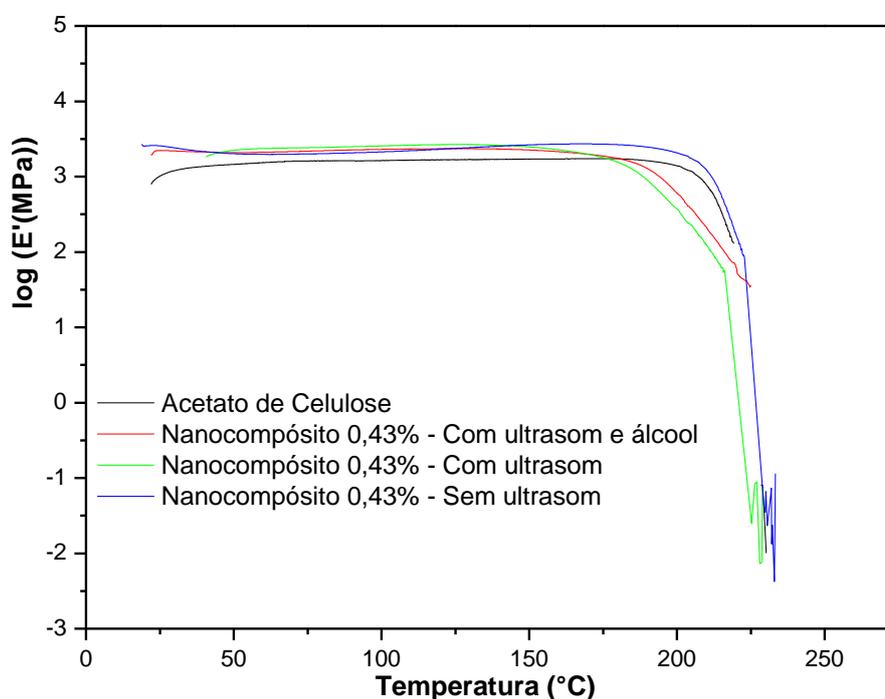
Como já foi visto o nanocompósito 0,43% - *whiskers* (senescente) com ultrasom foi o material que apresentou melhor resistência à tração dentre as três metodologias de preparo (sem e com ultrasom, com álcool cetílico). Seguido pelo método com ultrasom e álcool cetílico, sem ultrasom *whiskers* (senescente) e o sem ultrasom *whiskers* (jovem). A partir disto, o gráfico da Figura 54 ilustra os valores médios máximos de tensão na ruptura suportados pelos diferentes nanocompósitos 0,43%.

Figura 54: Histograma de ensaio de tração.



O uso dos *whiskers* extraídos da parte central senescente da macrófita *Typha domingensis* mostrou-se eficaz como reforço, uma vez que melhorou a propriedade de resistência à tração dos nanocompósitos.

Os nanocompósitos 0,43% – *whiskers* (senescente) foram caracterizados quanto ao seu comportamento viscoelástico através da análise dinâmico-mecânica. Na Figura 55 podem ser observadas as curvas do módulo de armazenamento (E') e na Tabela 26 constam os valores de E' e da T_g dos filmes ensaiados.

Figura 55: Curvas de módulo de armazenamento (E').Tabela 26: Temperaturas de transição vítrea (T_g) e módulos de armazenamento (E') para o AC e os nanocompósitos – *whiskers* (senescente). Os valores de E' foram obtidos na temperatura de aproximadamente 200°C e a T_g como sendo o pico do $\tan\delta$

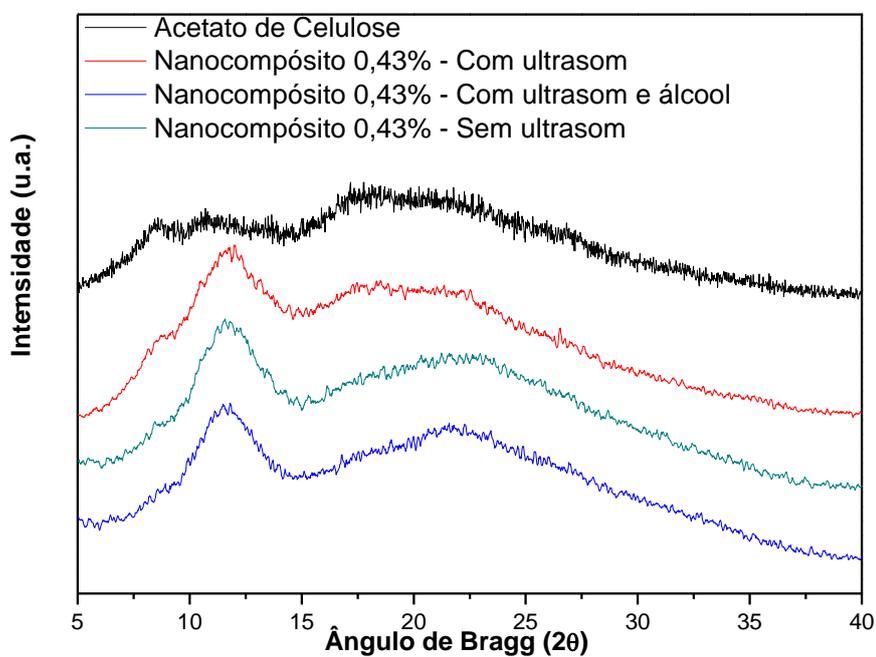
Amostras	E' (MPa)	T_g (°C)
AC	1730	219
Nanocompósito 0,43% - Com ultrasom e álcool	2349	220
Nanocompósito 0,43% - Com ultrasom	2669	216
Nanocompósito 0,43% - Sem ultrasom	2720	221

Com exceção do nanocompósito com ultrasom os outros nanocompósitos apresentaram temperatura de T_g superiores a da matriz (AC); este aumento de temperatura era esperado, conforme já foi mencionado, uma vez que, ao adicionar os *whiskers* ao AC aumenta-se a concentração de material cristalino, o que torna o filme mais rígido restringindo a mobilidade das cadeias, conseqüentemente aumentando a T_g .

Também houve um aumento no E' se comparado com o filme de AC, devido à maior interação reforço/matriz, tornando o filme mais rígido o que resulta em maiores valores de E' .

A partir da técnica de raios-X foi possível determinar os índices de cristalinidade dos nanocompósitos 0,43% e comparar com o I_c do AC. O difratogramas estão apresentado na Figura 56.

Figura 56: Difratogramas de Raios-X do filme AC e dos nanocompósitos 0,43%.



Após a obtenção dos difratogramas de raios-X, foram calculados os índices de cristalinidade das amostras e os resultados encontram-se na Tabela 27.

Tabela 27: Índice de cristalinidade dos nanocompósitos 0,43% e do AC

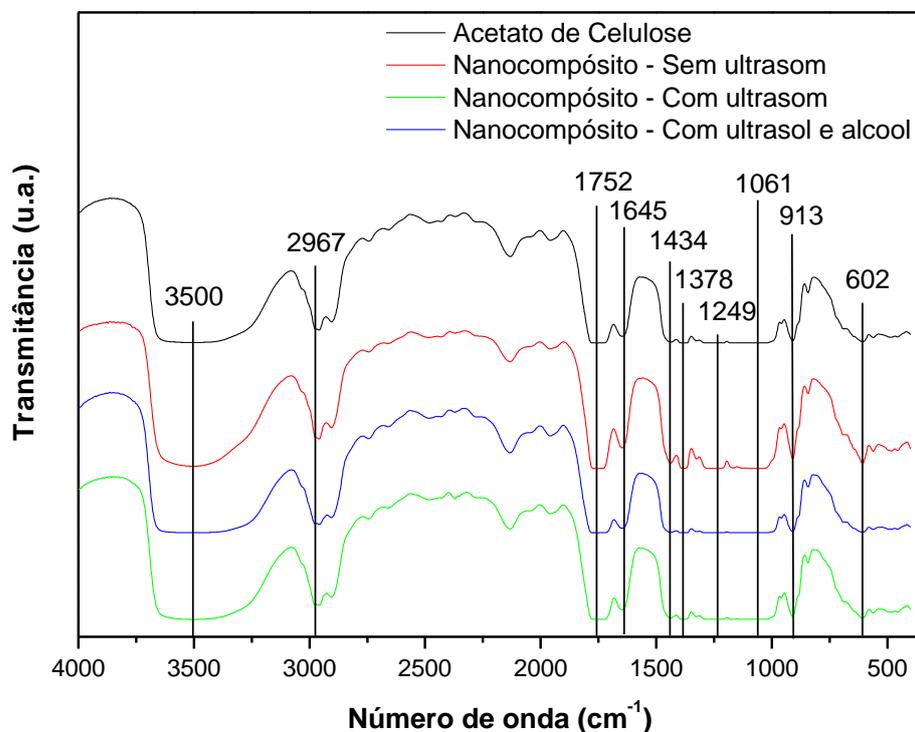
Amostra	I_c (%)
Acetato de Celulose	50,00
Nanocompósito 0,43% - Com ultrassom	16,67
Nanocompósito 0,43% - Sem ultrassom	42,86
Nanocompósito 0,43% - Com ultrassom e álcool	68,25

Foram calculados os I_c para os nanocompósitos, para isto utilizou-se a equação 16, porém foi adotado as difrações em $2\theta = 22^\circ$ e 15° ; para o AC adotou-se $2\theta = 21^\circ$ e 14° (item 4.2.1.4) . O maior I_c foi do filme de nanocompósito 0,43% - com ultrassom e álcool, enquanto que o nanocompósito 0,43% - com ultrassom apresentou o menor índice.

Um possível explicação para a diferença nos valores de I_c é devido a formação de aglomeração dos nanocristais de celulose. No nanocompósito - com ultrassom os *whiskers* foram mais bem dispersos, assim o valor do índice obtido não sofreu influência dos *whiskers* aglomerados. No nanocompósito sem ultrassom houve a formação de aglomerados, e talvez durante a análise estes aglomerados tenham influenciado, resultando no aumento do valor do I_c . O mesmo deve ter ocorrido com os nanocompósitos - com ultrassom e álcool cetílico, a formação destes aglomerados justificaria os baixos valores de resistência a tração destes filmes se comparados aos filmes com ultrassom e sem o uso do álcool cetílico (Figura 50).

A Figura 57 apresenta o espectro de transmitância dos nanocompósitos e do AC.

Figura 57: Espectro de FTIR.



Na Figura 57 observam-se os mesmos valores de bandas de estiramento e deformação já discutidos anteriormente (item 4.3.1.), estes valores encontram-se na Tabela 21.

As curvas de TG e DTG do filme de AC e dos nanocompósitos 0,43% encontram-se Figura 58, os três eventos estão identificados como I, II e III. Na Tabela 28 estão apresentados os valores de temperatura inicial de degradação (T_i), temperatura final de degradação (T_f), temperatura do pico de degradação (T_{pico}) e a porcentagem de perda de massa em cada evento.

Figura 58: Curvas de TG dos nanocompósitos 0,43% e do acetato de celulose. Razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sob fluxo de atmosfera de nitrogênio $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (A), -DTG (B).

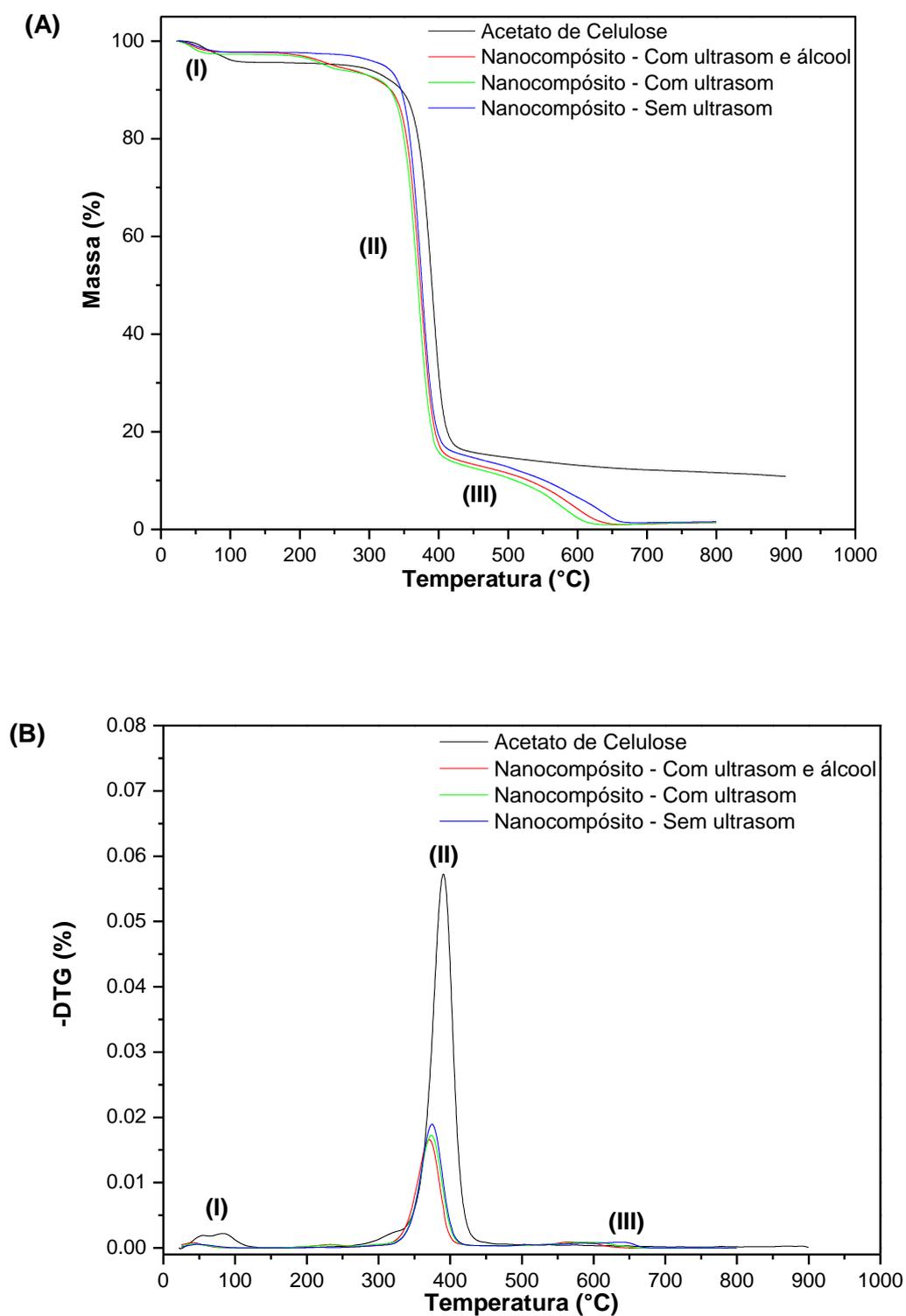


Tabela 28: Valores de temperatura inicial (T_i), temperatura final (T_f), temperatura do pico (T_{pico}) e a porcentagem de perda de massa dos eventos I, II e III

Evento		T_i (°C)	T_{pico} (°C)	T_f (°C)	Perda de massa (%)
I	Acetato de Celulose	25	73	100	4,40
	Nanocompósito 0,43% - Com ultrassom	23	48	59	2,41
	Nanocompósito 0,43% - Sem ultrassom	27	47	76	1,87
	Nanocompósito 0,43% - Com ultrassom e álcool cetílico	27	44	69	1,87
II	Acetato de Celulose	255	389	473	79,82
	Nanocompósito 0,43% - Com ultrassom	260	370	404	79,96
	Nanocompósito 0,43% - Sem ultrassom	280	375	412	80,43
	Nanocompósito 0,43% - Com ultrassom e álcool cetílico	291	374	412	78,27
III	Acetato de Celulose	--	--	--	--
	Nanocompósito 0,43% - Com ultrassom	404	580	620	13,35
	Nanocompósito 0,43% - Sem ultrassom	412	603	657	14,56
	Nanocompósito 0,43% - Com ultrassom e álcool cetílico	412	598	645	13,75

Conforme já analisado anteriormente, o primeiro evento corresponde a evaporação de água adsorvida, evento I (MATHEW, et al., 2011; LI et al., 2009).

Entre as temperaturas do evento I e II observa-se pequena perda de massa, indicando estabilidade térmica dos filmes de nanocompósitos; a faixa de temperatura dos nanocompósitos é maior que a do filme de AC, este começa a degradar em 255°C; maior também que a T_i de degradação dos *whiskers* (jovem e senescente) que é de 243°C (Tabela 14). Portanto todos os filmes de nanocompósito 0,43% - *whiskers* (senescente) apresentam maior estabilidade térmica que o reforço e a matriz.

O segundo evento é onde ocorre maior perda de massa (entre 78,27 e 80,43%). Este segundo evento corresponde à degradação da celulose envolvendo reações de despolimerização, desidratação e decomposição das unidades glicosídicas, a decomposição e despolimerização da hemicelulose (macromolécula residual visualizada no espectro de FTIR) e a ruptura dos grupos acetatos (LI e SUN, 2010; REN e SUN, 2010; LI et al., 2009; TEIXEIRA et al., 2010 (a); SAXENA et al., 2011; MEIRELES, 2007; SOUSA et al., 2010).

Os nanocompósitos 0,43% apresentaram melhores propriedades mecânicas e térmicas se comparado com o AC; ou seja, criou-se um novo material (até onde se sabe, trata-se de um material que ainda não havia sido estudado) com propriedades melhoradas.

Na literatura Almeida e colaboradores (2013) prepararam filmes de acetato de celulose (GS=2,2) reforçados com celulose de sisal (10% e 5%), ambos os filmes apresentaram resistência à tração e E' inferiores ao da matriz AC; e as estabilidades térmicas dos filmes também apresentaram T_{pico} de degradação inferiores do AC puro.

Morgado (2009) preparou filmes de acetato de celulose (GS=2,1) reforçados com celulose de linter de algodão (15% e 5%), ambos os filmes apresentaram E' superiores ao da matriz AC; porém o E' dos filmes foram 325 MPa e 180 MPa (5% e 15% respectivamente), enquanto o da matriz foi 36,5 MPa, valores diferentes dos obtidos neste estudo. Para Morgado as estabilidades térmicas dos biocompósitos também apresentaram T_{pico} de degradação superiores do AC puro, e os valores de resistência a tração destes materiais foram inferiores ao da matriz de AC.

Anglès e Dufresne (2001) prepararam filmes de amido reforçado com *whiskers* extraídos de tunicados (fonte animal) nas concentrações 25%, 16,7%, 6,2%, 3,2% e 0% de nanocristais. O nanocompósito 25% que apresentou melhor resistência mecânica ($\sigma = 17,5$ MPa).

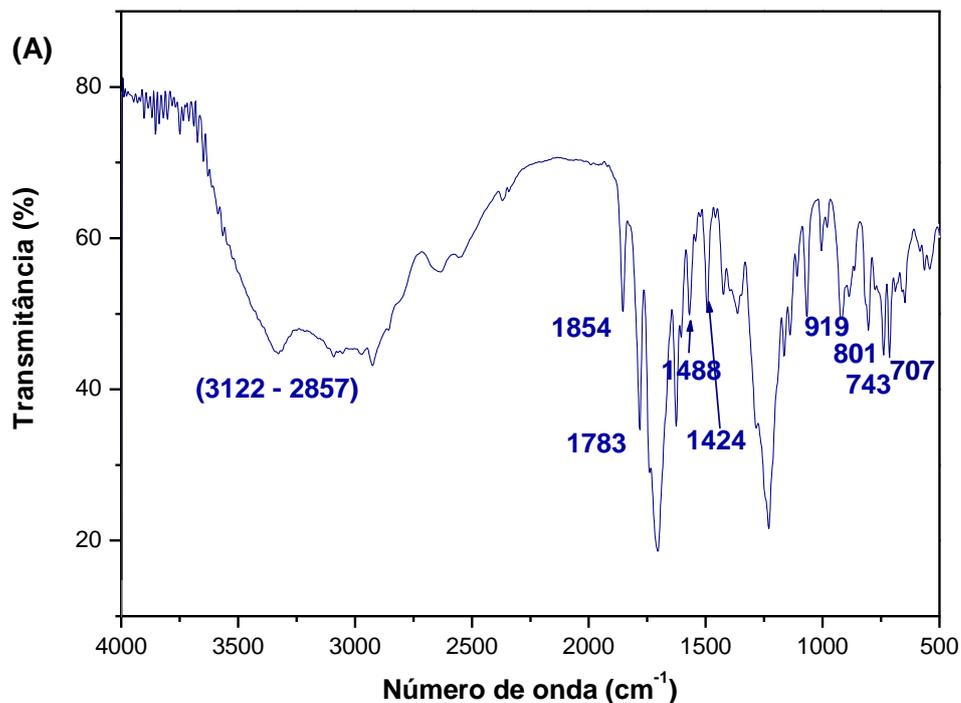
Siqueira e colaboradores (2009) prepararam filmes de poli(caprolactona) (PCL) reforçado com *whiskers* extraídos de sisal nas concentrações 0%, 3%,

6%, 9% e 12% de nanocristais. O nanocompósito com 3% de nanocristais foi o que apresentou melhor resistência mecânica ($\sigma = 13$ MPa).

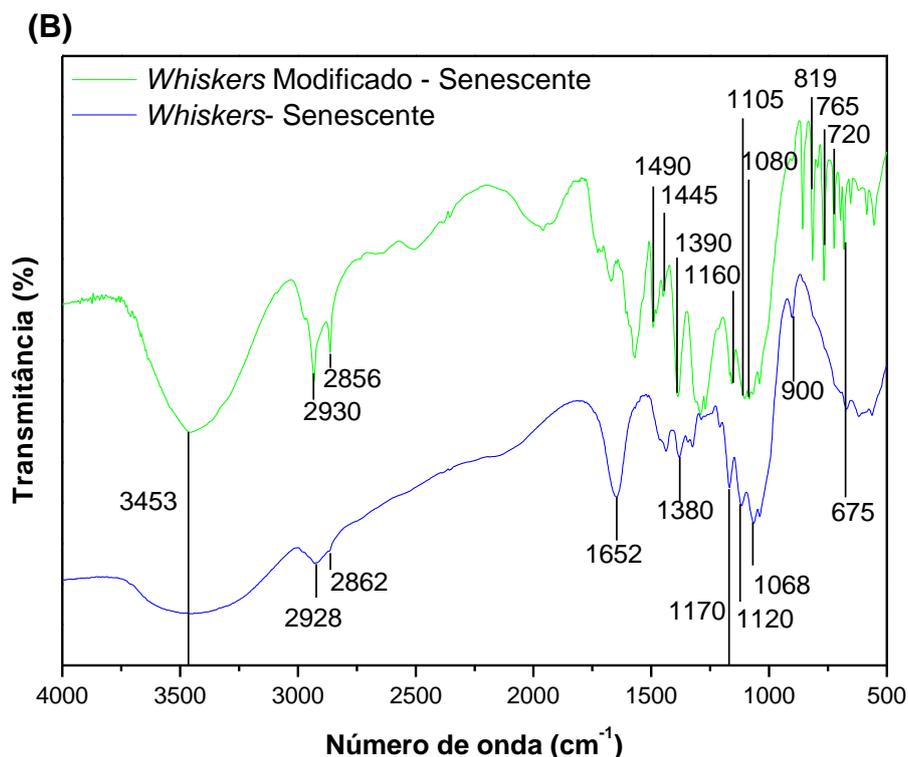
4.4. Nanocompósito – *Whiskers* (Senescente) Com Modificação Superficial

Foram preparados *whiskers* (senescente) modificados superficialmente com BTDA, a mudança superficial é confirmada pelo espectro de FTIR da Figura 59.

Figura 59: Espectro de FTIR: BTDA (A), e *whiskers* (senescente) com e sem modificação superficial (B).



Fonte: OLIVEIRA, 2008.



As bandas características do BTDA e dos *whiskers* com e sem modificação encontram-se na Tabela 29.

Tabela 29: Bandas características do BTDA e dos *whiskers* som e sem modificação (GURGEL, 2007; REN e SUN, 2010; PENG et al., 2010; SILVERSTEIN et al., 2006; OLIVEIRA 2008; DANTAS e BOTARO, 2012; BOTARO et al., 2010; BOTARO et al., 2011)

Atribuições	BTDA ν (cm^{-1})	<i>Whiskers</i> (Senescente) ν (cm^{-1})	<i>Whiskers</i> (Senescente) Modificado ν (cm^{-1})
γ OH intra e intermolecular – celulose e hemicelulose	---	3453	3453
δ axial de C-H aromático	3122	---	2930
γ CH – celulose	---	2928	---
γ CH ₂ assimétrico – hemiceluloses	---	2862	---
δ axial de C-H aromático	2857	---	2856
δ axial C=O de anidridos cíclicos	1753-1854	---	---
Adsorção de água	---	1652	---
δ axial C-C dentro do anel aromático	1488-1424	---	1490
δ CH ₂ simétrico de celulose e	---	1440	1445

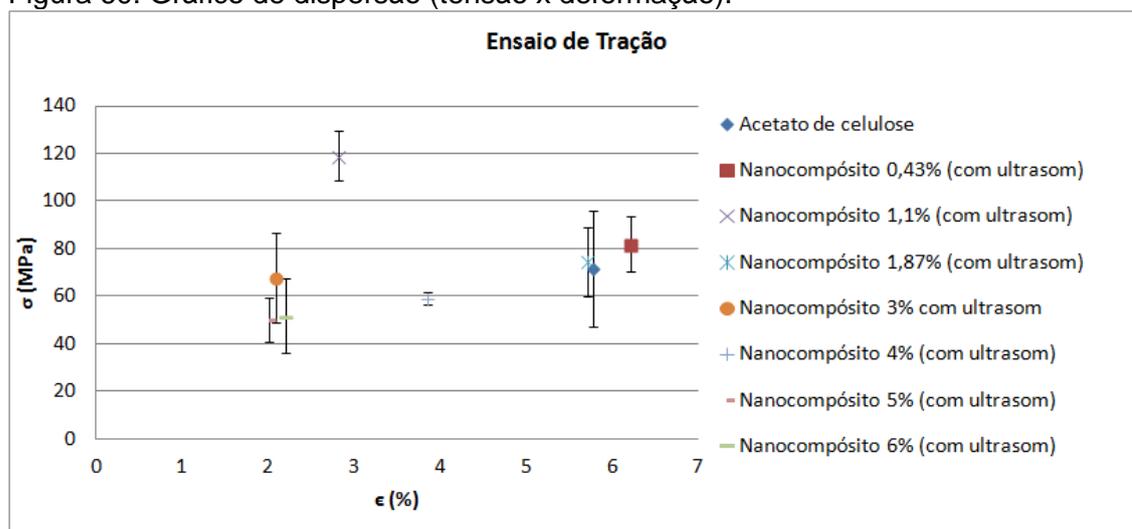
hemiceluloses			
δ CH – celulose e hemiceluloses	---	1380	1390
γ COC de ligação β -glucosídica – celulose	---	1170	1160
γ assimétrico C-OH do anel das xilana – hemiceluloses, γ CC e CO de celulose	---	1120	1105
γ assimétrico COC (cadeia de arabinose) – hemiceluloses	---	1068	1080
γ COC de ligação β -glucosídica, γ CCO e γ CCH – celulose	---	900	---
δ axial C-O de anidridos cíclicos	919	---	---
δ angular fora do plano C-H de anel aromático	801	---	818
δ angular fora do plano C-H de anel aromático	743	---	764
δ angular fora do plano C-H de anel aromático	707	---	720
γ COH fora do plano – celulose	---	675	675

Nota: γ : estiramento e δ : deformação.

A partir da Figura 59 e da Tabela 29 observa-se a presença dos picos característicos do BTDA nos *whiskers* modificados, o que comprova a ocorrência da modificação superficial dos *whiskers* (senescente).

Após a confirmação da modificação superficial do reforço através dos espectros de FTIR, foram preparados os nanocompósitos nas concentrações 0,43%, 1,1%, 1,87%, 3%, 4%, 5% e 6%. Os filmes foram caracterizados quanto a resistência à tração e o gráfico de dispersão (tensão x deformação) está sendo mostrado na Figura 60.

Figura 60: Gráfico de dispersão (tensão x deformação).



O material que apresentou melhor resistência a tração foi o nanocompósito 1,1% - *whiskers* modificados ($\sigma = 118,93 \pm 10,49$ MPa), o valor de tração máxima suportada por este material é maior que as tensões suportadas pelos nanocompósitos reforçados com *whiskers* sem modificações superficiais. Em relação à matriz este nanocompósito possibilitou um aumento de 66,26% de tensão máxima suportada pelo material na ruptura.

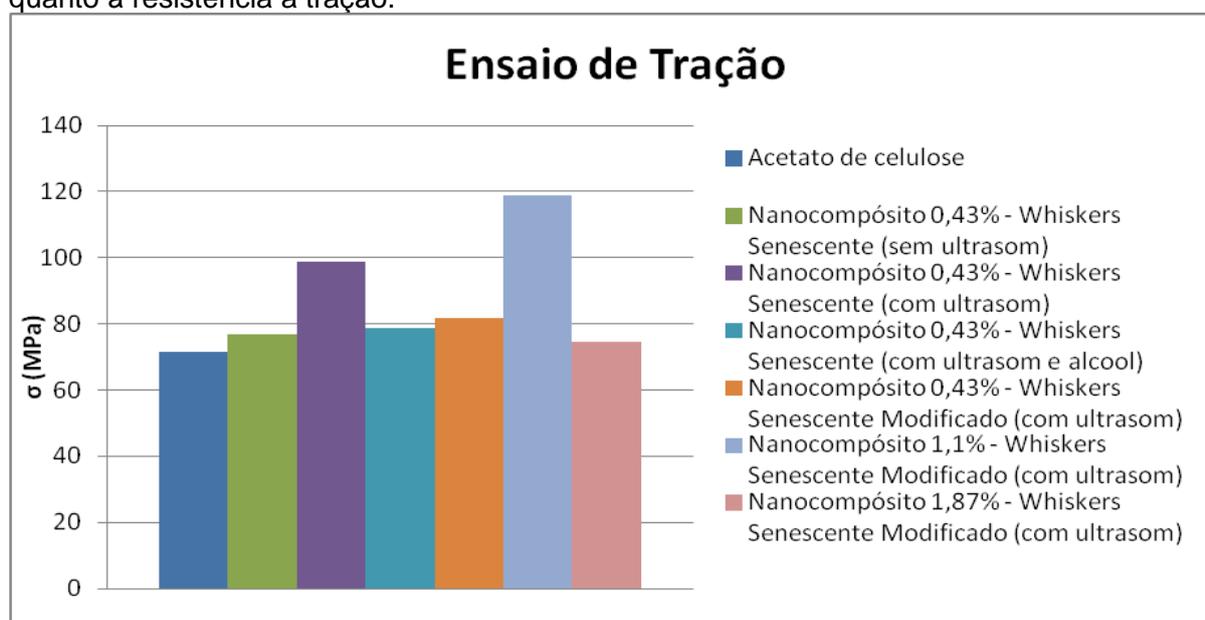
Como já foi visto o nanocompósito 0,43% - *whiskers* (senescente) com ultrassom foi o material que até então tinha apresentado a maior resistência a tração nas três metodologias de preparo (sem ultrassom, com e sem álcool) dos nanocompósitos – *whiskers* sem modificações superficiais. No método em que não foi utilizado o ultrassom a $\sigma = 76,81 \pm 14,66$ MPa, com ultrassom a $\sigma = 98,72 \pm 25,90$, e com álcool e ultrassom a $\sigma = 78,83 \pm 17,65$; enquanto para o AC $\sigma = 71,53 \pm 24,33$ e para o nanocompósito 0,43% - *whiskers* (jovem) $\sigma = 48,53 \pm 10,70$.

A Tabela 30 mostra o aumento em porcentagem nos valores de resistência à tração dos filmes que melhoraram propriedade mecânica comparado ao filme de AC; o histograma da Figura 61 ilustra os dados da Tabela 30.

Tabela 30: Aumento dos valores de tensão máxima comparado ao filme de AC.

Amostras	Aumento (%)
AC	0
Nanocompósito 0,43% - sem ultrasom	7,38
Nanocompósito 0,43% - com ultrasom	38,01
Nanocompósito 0,43% - com ultrasom e álcool cetílico	10,20
Nanocompósito 0,43% - com ultrasom e <i>whiskers</i> modificados	14,36
Nanocompósito 1,1% - com ultrasom e <i>whiskers</i> modificados	66,26
Nanocompósito 1,87% - com ultrasom e <i>whiskers</i> modificados	4,14

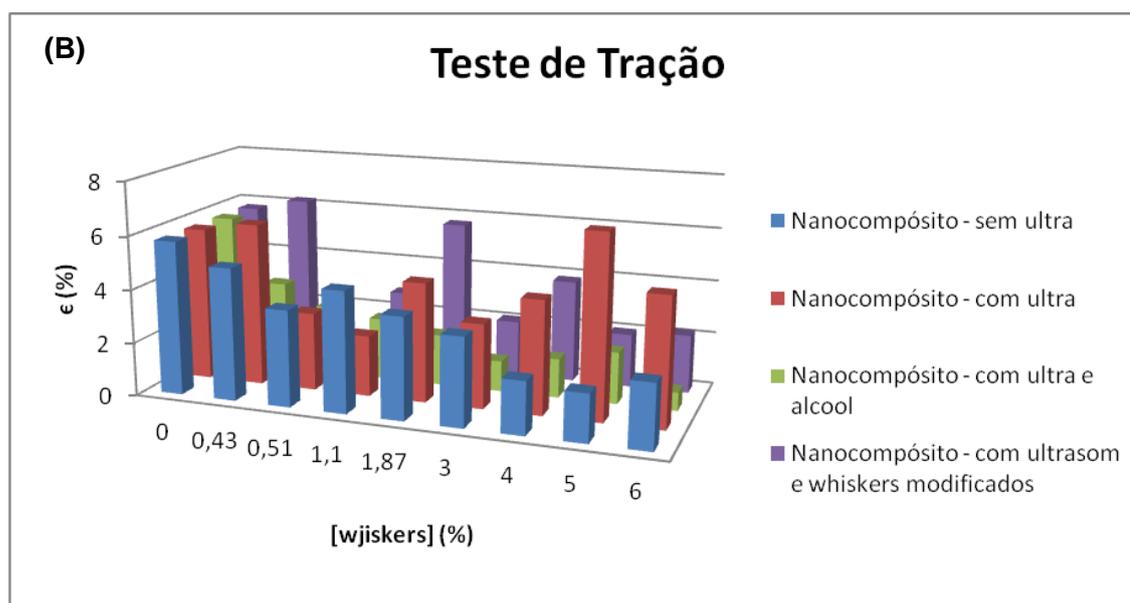
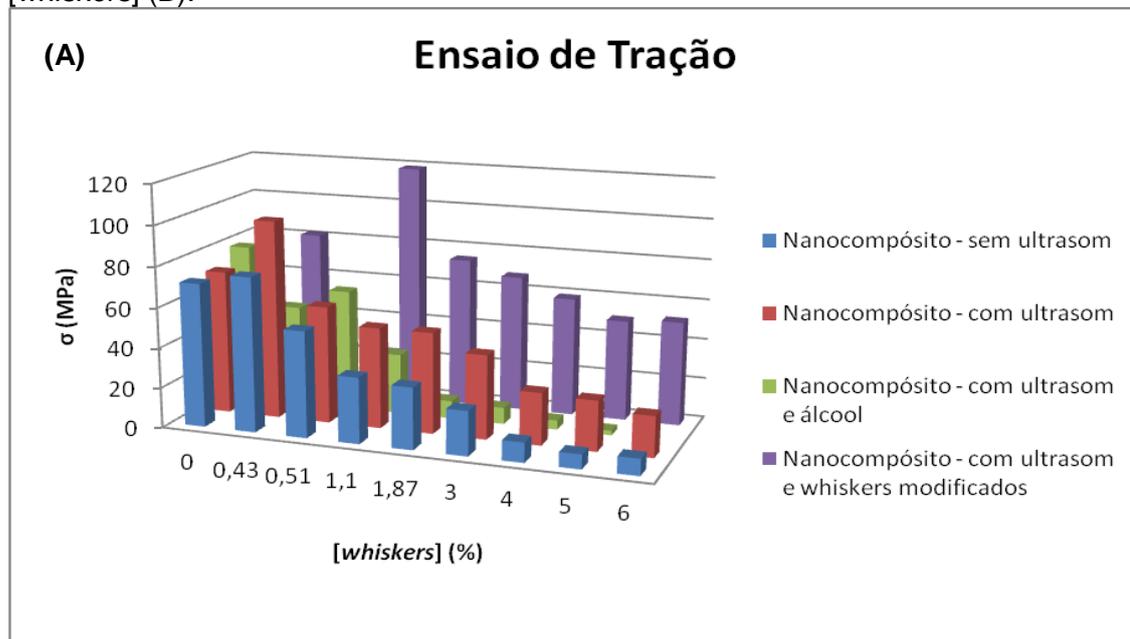
Figura 61: Histograma dos nanocompósitos que apresentaram melhor desempenho quanto à resistência a tração.



Com estes resultados é possível afirmar que ter realizado a modificação superficial dos *whiskers* (senescente) com BTDA e aplicá-lo na matriz de AC como reforço, permitiu criar um material (até onde sabemos um novo material) com melhores propriedades mecânicas se comparado com a matriz.

Os histogramas da Figura 62 (A) e (B) mostram o comportamento dos nanocompósitos – *whiskers* com e sem modificações, quando estes são ensaiados no modo de tração.

Figura 62: Histogramas de ensaios de tração: tensão x [*whiskers*] (A) e deformação x [*whiskers*] (B).



A Figura 62 (A) deixa claro que com baixas concentrações de reforço há um aumento na resistência a tração, ao aumentar as concentrações o reforço não é tão eficaz. Também é possível observar que, com exceção do nanocompósito 0,43% - com ultrassom, nas demais concentrações os nanocompósitos – *whiskers* modificados apresentaram maiores valores de resistência a tração; isto se torna mais evidente nas concentrações 3%, 4%, 5% e 6% onde todos os valores de tensões máxima apresentam valores

superiores a 50 MPa, nos demais filmes este valor não ultrapassa os 41,76 MPa (nanocompósito 3% - com ultrassom).

Na Figura 62 (B) nota-se que a deformação em relação à concentração do reforço não segue uma linha de tendência. Entretanto, na maioria dos casos, com exceção aos nanocompósitos 0,43% - com ultrassom e *whiskers* modificados, as deformações dos nanocompósitos apresentam valores inferiores à elongação máxima do AC; o que era esperado; uma vez que ao adicionar os nanocristais de celulose aumenta-se a fase cristalina tornando o filme mais rígido.

5. CONCLUSÕES

Foi possível caracterizar quimicamente as partes centrais, jovem e senescente, da *Typha domingensis*. A partir desta caracterização foi possível analisar as diferenças significativas entre os teores para ambas as amostras, resultado da diferença dos estágios de desenvolvimento da planta, assim como relacionar com eventos independentes do estágio de senescência do vegetal. As fibras (jovem e senescente) antes e após a etapa de branqueamento foram caracterizadas por FTIR, TG, DRX e MEV.

Foram extraídos *whiskers* da parte central jovem e senescente através da hidrólise ácida (34% de ácido sulfúrico a 80°C), e estes foram visualizados e caracterizados morfologicamente através das imagens de AFM. Os nanocristais de celulose (jovem) apresentaram comprimento de 593nm \pm 482nm, diâmetro de 12,6nm \pm 4,4nm e uma razão de aspecto entre 25 e 99,9. Os *whiskers* (senescente) apresentaram comprimento 704,4 \pm 316 nm, diâmetro 7,4 \pm 3 nm e razão de aspecto entre 25 e 149,9. Os *whiskers* (jovem e senescente) foram caracterizadas por FTIR, TG e DRX.

Foram preparados filmes de AC puro e este foi caracterizado por FTIR, TG, DRX, AFM e por DMTA. O filme apresentou alto valor de resistência mecânica, E' e alta temperatura do tan δ se comparado com outros autores.

Os nanocompósitos preparados sem ultrassom (jovem e senescente) foram caracterizados quanto à resistência mecânica; os filmes contendo *whiskers* (jovem) como reforço não apresentaram valores de tensão maiores que o da matriz, por isso foi utilizado somente os *whiskers* (senescente) para preparar os filmes com outras metodologias. O nanocompósito 0,43% - *whiskers* (senescente) foi o material que apresentou melhor propriedade mecânica nesta condição de preparo.

Na metodologia usando o ultrassom, o nanocompósito 0,43% - *whiskers* (senescente) também foi o material que apresentou melhor propriedade mecânica, assim como no método de preparo que utilizou ultrassom e álcool cetílico. Com estes resultados foi possível concluir que a percolação era

atingida com valor baixo de concentração de *whiskers* (0,43%) acima desta concentração o reforço já não era mais eficiente.

O uso da técnica de AFM possibilitou visualizar o aumento na rugosidade nos nanocompósitos 0,43%. A TG permitiu visualizar a estabilidade térmica dos nanocompósitos, onde todos estes apresentaram valores de T_i superiores ao do AC, logo esses materiais apresentavam faixa de temperatura de estabilidade térmica superiores aos da matriz, evidenciando que estes materiais apresentam propriedades térmicas superiores ao do AC.

Os *whiskers* (senescente) foram modificados superficialmente com o BTDA e esta mudança na estrutura química do reforço foi confirmada com o espectro de FTIR.

Foram preparados filmes com os *whiskers* modificados e o nanocompósito que apresentou melhor propriedade mecânica foi o que continha 1,1% de nanocristais modificados, houve um aumento de 66,26% em resistência à tração se comparado com o AC e os nanocompósitos sem *whiskers* modificados.

E os espectros de FTIR dos nanocompósitos permitiram acompanhar mudanças nas estruturas químicas dos materiais preparados.

Ou seja, neste trabalho foi possível caracterizar a *Typha domingensis*, extrair *whiskers* desta planta, preparar e caracterizar os nanocompósitos utilizando como reforço *whiskers* com e sem modificação química de superfície. Por fim, a partir de resultados analisados foi possível selecionar o melhor nanocompósito preparado que é o Nanocompósito 1,1% - *whiskers* (senescente) com modificação superficial. O objetivo de se preparar um nanocompósito é que este material apresente propriedades superiores às propriedades da matriz e do reforço, neste trabalho este objetivo foi alcançado.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, E. V. R. **Valorização da celulose de sisal: uso na preparação de acetatos e de filmes de acetatos de celulose/celulose e quitosana/celulose.** 2009. 158f. Tese (Doutorado em Ciências (Físico-Química)) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos.

ALMEIDA, E.V. R.; MORGADO, D. L.; RAMOS, L. A.; FROLLINI, E. Sisal cellulose and its acetate: generation of films and reinforcement in a one-pot process. **Cellulose**, v. 20, p. 453-465. DOI 10.1007/s10570-012-9802-5, 2013.

ANGLÈS, M. N.; DUFRESNE, A. Plasticized starch/tunicin *whiskers* nanocomposite materials. 2. Mechanical behavior. **Macromolecules**, v. 34, p. 2921-2931, 2001.

ANNAMALAI, P.K.; SINGH, R.P. **Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites – Green chemistry and technology**, Verlag Berlin Heidelberg : Springer, 2011, 758 p. Bibliografia: p. 525-526, ISBN 978-3-642-17369-1 e ISBN 978-3-642-17370-7.

ASAEDA, T.; HAI, D. N.; MANATUNGE, J.; WILLIAMS, D.; ROBERTS, J. Latitudinal Characteristics of Below- and Above-ground Biomass of Typha: a Modelling Approach. **Annals of Botany**, v. 96, p. 299–312, 2005.

ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P.P. **Ciência e Engenharia dos materiais.** São Paulo: CENGAGE Learning, 2008, 594 p. Bibliografia: p. 524-546, ISBN-13: 978-85-221-0598-4 e ISBN-10: 85-221-0598-7.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023:** Informação e documentação – Referências – Elaboração. Rio de Janeiro, 2002.

----- **NBR 14724:** Informação e documentação – Trabalhos Acadêmicos - Apresentação. Rio de Janeiro, 2011.

BARBOSA, J. G.; MEDEIROS, A. R. S.; FINGER, F. L.; REIS, F. P.; ÁLVARES, V. S.; BARBOSA, M. S. Longevidade de inflorescências de lírio, de diferentes estádios de colheita, pré-tratadas com sacarose e tiosulfato de prata (STS). **Ciência Rural**, v. 36, n. 1, p. 99-104, 2006.

BOTARO, V.R. **Deslignificação organossolve de bagaço de cana de açúcar: fracionamento e benzilação das ligninas obtidas.** 1996. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

BOTARO, V. R.; NOVACK, K. M.; SIQUEIRA, E. J. Dynamic Mechanical behavior of vinylester matrix composites reinforced by *Luffa cylindrica* modified fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 124, p. 1967-1975, 2011.

BOTARO, V.R.; SIQUEIRA, G.; MEGIATTO, J. D. Jr.; FROLLINI, E. Sisal fibers treated with NaOH and benzophenonetetracarboxylic dianhydride as reinforcement of phenolic matrix. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, p. 269-276, 2010.

BUDZIAK, C. R.; MAIA, C.M.B.F.; MANGRICH, A.S. Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 399-403, 2004.

BURAKOWSKI, L.; REZENDE, M.C. Modificação da rugosidade de fibra de carbonopor método químico para aplicação em compósitos poliméricos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 2, p. 51-57, 2001.

CALLISTER, W. D. Jr. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2008, 707 p. Bibliografia: p. 422-441, ISBN 978-85-216-1595-8.

CANEVAROLO, S.V. Jr. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2007, 448 p. Bibliografia: p. 264-284, ISBN: 8588098199, ISBN13 :9788588098190.

CAPADONA, J. R.; SHANMUGANATHAN, K.; TRITTSCHUC, S.; SEIDEL, S.; ROWAN, S. J.; WEDER, C. Polymer Nanocomposites with Nanowhiskers Isolated from Microcrystalline Cellulose. **Biomacromolecules**, v. 10, n. 4, p. 712-716, 2009.

CARMONA, V. B.; SIMÃO, J. A.; GALVANI, F.; JORGE, M. H. A. JORGE; MATTOSO, L. H. C.; MARCONCINI, J. M. Extraction and Characterization of natural fibers from Pantanal. FBPOL 2011 3rd French Brazilian Meeting on Polymers, 2011, Florianópolis, **Resumos...** Florianópolis: 3rd French Brazilian Meeting on Polymers, 2011, A 105.

CERQUEIRA, D. A.; FILHO, G. R.; CARVALHO, R. A.; VALENTE, A. J. M. Caracterização de Acetato de Celulose Obtido a partir do Bagaço de Cana-de - Açúcar por ¹H-RMN. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, n. 2, p. 85-91, 2010.

CHOU, T.W.; KELLY, A. Mechanical properties of composites. **Ann. Rev. Mater. Sci.**, v. 10, p. 229-59, 1980.

CHUDAKOV, M.I. Lignin. **Russ. Chem. Rev.**, v. 30, n. 2, p. 61-78, 1961.

CORRÊA, A.C. **Preparação de nanofibras de celulose a partir de fibras de curauá para desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos com EVA**. 2010, 129 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos - São Carlos.

DAS, K.; RAY, D.; BANDYOPADHYAY, N. R.; SENGUPTA, S. Study of the Properties of Microcrystalline Cellulose Particles from Different Renewable Resources by XRD, FTIR, Nanoindentation, TGA and SEM. **J Polym Environ**, v. 18, p. 355–363, 2010.

DANTAS, P. A.; BOTARO, V. R. Synthesis and Characterization of a New Cellulose Acetate-Propionate Gel: Crosslinking Density Determination. **Open Journal of Polymer Chemistry**, v. 2, p. 144-151, 2012.

DUFRESNE, A.; VIGNON, M. R. Improvement of Starch Film Performances Using Cellulose Microfibrils. **Macromolecules**, v. 31, n. 8, p. 2693-2696, 1998.

EICHHORN, S. J. Cellulose nanowhiskers: promising materials for advanced applications. **Soft Matter**, v. 7, p. 303–315, 2011.

EICHHORN, S. J.; DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M.; MARCOVICH, N. E.; CAPADONA, J. R.; ROWAN, S. J.; WEDER, C.; THIELEMANS, W.; ROMAN, M.; RENNECKAR, S.; GINDL, W.; VEIGEL, S.; KECKES, J.; YANO, H.; ABE, K.; NOGI, M.; NAKAGAITO, A. N.; MANGALAM, A.; SIMONSEN, J.; BENIGHT, A. S.; BISMARCK, A.; BERGLUND, L. A.; PEIJS, T. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **J Mater Sci**, v. 4, p. 1–33, 2010.

ESTEVEZ, A.C.C.;TIMMONS, A.B.; TRINDADE, T. NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA: ESTRATÉGIAS DE SÍNTESE DE MATERIAIS HÍBRIDOS. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 798-806, 2004.

FISCHER, S.; TRÜMMER, K.; VOLKERT, B.; HETTRICH, K.; SCHMIDT, I.; FISCHER, K. Properties and Applications of Cellulose Acetate. **Macromol. Symp.** v. 262, p. 89–96, 2008.

FOULK, J.; AKIN, D.; DODD, R., ULVEN, C. **Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites – Green chemistry and technology**, Verlag Berlin Heidelberg : Springer, 2011, 758 p. Bibliografia: p. 69 e 82, ISBN 978-3-642-17369-1 e-ISBN 978-3-642-17370-7.

GOCHO, H.;SHIMIZU, H.; TANIOKA, A.;CHOU,T-J.;NAKAJIMA, T. Effect of acetyl content on the sorption isotherm of water by cellulose acetate: comparison with the thermal analysis results. **Carbohydrate Polymers**, v. 41, p. 83–86, 2000.

GONÇALVES, M. C.; BONZANINI, R. Propriedades térmicas e morfológicas de compósitos de acetato de celulose/montmorilonita na presença de compatibilizante. 17° CBECIMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, 2006. **Anais**.

GUIMARÃES, T. R. **Nanocompósito de elastômero SBR e argilas organofílicas**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola

Politécnica - Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo.

GURGEL, L. V. A. **Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina: Preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (IV) e Cu (II)**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 6, p. 3479–3500, 2010.

HICROCE, R.; MASCARENHAS, H. A. A. Decréscimo do teor de nutrientes na matéria seca, em relação à idade de algumas plantas cultivadas. 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, 1977, São Paulo, **Anais...**São Paulo: Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, 1977. v. 36, p. 19-22, Nota nº 5.

HILLIG, W. B. New materials and composites. **Science**, v. 191, p. 733-739, 1976.

IMHOFF, S.; DA SILVA, A. P.; TORMENA, C. A. Aplicações da curva de resistência no controle da qualidade física de um solo sob pastagem. **Pesq. Agropec. Bras**, v. 35, n. 7, p. 1493-1500, 2000.

ISHIZAKI, M.H.; VISCONTE, L.L.Y.; FURTADO, C.R.G.; LEITE, M. C. A.M.; LEBLANC, J. L. Caracterização mecânica e morfológica de compósitos de polipropileno e fibras de coco verde: influência do teor de fibra e das condições de mistura. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n 3, p. 182-186, 2006.

JOSEPH, S.; SREEKLA, M.S.; OOMMEN, Z.; KOSHYC, P.; THOMAS, S. A comparison of the mechanical properties of phenol formaldehyde composites reinforced with banana fibers and glass fibers. **Composites Science and Technology**, v. 62, p. 1857–1868, 2002.

KAITH, B.S.; MITTAL, H.; JINDAL, R.; MAITI, M.; KALIA, S. **Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites – Green chemistry and technology**, Verlag Berlin Heidelberg : Springer, 2011, 758 p. Bibliografia: p. 435-437, ISBN 978-3-642-17369-1 e-ISBN 978-3-642-17370-7.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. **Química da madeira**. Curitiba, 2005, p. 86. Bibliografia 31-36.

LEE, K.Y.; DELILLE, A.; BISMARCK, A. **Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites – Green chemistry and technology**, Verlag Berlin

Heidelberg : Springer, 2011, 758 p. Bibliografia: p. 158, ISBN 978-3-642-17369-1 e-ISBN 978-3-642-17370-7.

LI, M. F.; SUN, R. C. **Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels – chemistry, extractives, lignins, hemicelluloses and cellulose**, Oxford, Elsevier, 2010, 293 p. Bibliografia: p. 259-260, ISBN: 978-0-444-53234-3.

LI, R.; FEI, J.; CAI, Y.; LI, Y.; FENG, J.; YAO, J. Cellulose whiskers extracted from mulberry: A novel biomass production. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, p. 94–99, 2009.

LIU, C.F.; SUN, R. C. **Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels – chemistry, extractives, lignins, hemicelluloses and cellulose**, Oxford, Elsevier, 2010, 293 p. Bibliografia: p. 138-146, ISBN: 978-0-444-53234-3.

LORENSEN, B.; BRIX, H.; MENDELSSOHN, I. A.; MCKEE, K. L.; MIAO, S. L. Growth, biomass allocation and nutrient use efficiency in *Cladium jamaicense* and *Typha domingensis* as affected by phosphorus and oxygen availability. **Aquatic Botany**, v. 70, p. 117–133, 2001.

LOPES, P. E.; SOUSA, J. A. Modificação nas Características da Interface/Interfase em Compósitos de Polipropileno/Fibras de Vidro com Compatibilizante PP-g-MAH e sua Influência nas Propriedades Mecânicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia** - Out/Dez – 1999.

LU, J.; DRZAL, L.T. Microfibrillated cellulose/cellulose acetate composites: effect of surface treatment. **Journal of polymer science: Part B: Polymer Physics**, DOI 10.1002, 2009.

MAHENDRAN, R.; MALAISAMY, R.; MOHAN, D. R. Cellulose acetate and polyethersulfone blend ultrafiltration membranes. Part I: Preparation and characterizations. **Polymers for advanced technologies**, v. 15, p. 149–157, 2004.

MARINELLI, A. L.; MONTEIRO, M. R.; AMBRÓSIO, J.D.; BRANCIFORTI, M.C.; KOBOYASHI, M.; NOBRE, A. D. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: Uma contribuição para a sustentabilidade amazônica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n 2, p. 92-99, 2008.

MATHEW, L.; JOSHY, M. K.; JOSEPH, R. **Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites – Green chemistry and technology**, Verlag Berlin Heidelberg : Springer, 2011, 758p. Bibliografia: p. 297-302 e 318-322, ISBN 978-3-642-17369-1 e-ISBN 978-3-642-17370-7.

MEIRELES, C. S. **Síntese e caracterização de membranas de acetato de celulose, obtido do bagaço de cana-de-açúcar, e blendas de acetato de celulose com poliestireno de copos plásticos descartados.** 2007. 65f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

MENEZES, A. Jr.; SIQUEIRA, G.; CURVELO, A. A.S.; DUFRESNE, A. Extrusion and characterization of functionalized cellulose whiskers reinforced polyethylene nanocomposites. **Polymer**, v. 50, p. 4552-4563, 2009 (a).

MENEZES, A. Jr.; PASQUINI, D.; CURVELO, A. A.S.; GANDINI, A. Self-reinforced composites obtained by the partial oxypropylation of cellulose fibers. 2. Effect of catalyst on the mechanical and dynamic mechanical properties. **Cellulose**, v. 16, p. 239-246, 2009 (b).

MOHANTY, A.K.; MISRA, M.; HINRICHSEN G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. **Macromol. Mater. Eng.** v. 276/277, p. 1–24, 2000.

MOHANTY, A. K.; WIBOWO, A.; MISRA, M.; DRZAL, L.T. Effect of process engineering on the performance of natural fiber reinforced cellulose acetate biocomposites. **Composites – Part A: applied science and manufacturing.** v. 35, p. 363-370, 2004.

MORGADO, D. L. **Biocompósitos a partir de celulose de linter: filmes de acetatos de celulose/ celulose e quitosana/celulose.** 2009. 290f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química. Universidade Estadual de São Paulo, São Carlos.

MORGADO, D. L.; SATO, B.; SEOUD, A.E.; FROLLINI, E. Biofilmes a partir de acetato de celulose reforçados com celulose de linter de algodão. 10º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2009, Foz do Iguaçu, **Anais**.

MOREIRA, F. K. V. **Desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos biodegradáveis a partir da pectina, amido e nanofibras de celulose.** 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade federal de São Carlos, São Carlos.

NELSON S. M. Comparisons of Macrophyte Breakdown, Associated Plant Chemistry, and Macroinvertebrates in a Wastewater Dominated Stream. **Internat. Rev. Hydrobiol.**, v. 96, p. 72-89, 2011.

OLIVEIRA; A. F. **Avaliação de desempenho de fibras lignocelulósicas na sorção de óleos diesel e biodiesel.** 2010. Tese (Doutorado em Agronomia (Energia na Agricultura)). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu.

OLIVEIRA, R. N.; DIAS, I. J. M.; CÂMARA, C. A. G. Estudo comparativo do óleo essencial de *Eugenia punicifolia* (HBK) DC. de diferentes localidades de Pernambuco. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 15, n. 1, p. 39-43, 2005.

OLIVEIRA, V. A. **“Síntese e caracterização de géis de acetato de celulose reticulado com dianidrido piromelítico e dianidrido do ácido 3,3',4,4' benzofenona tetracarboxílico.** 2008. 137f. Dissertação (Mestrado em engenharia de Materiais). Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.

PANDEY, J. K.; LEE, C. S.; AHN, S.H. Preparation and Properties of Bio-Nanoreinforced Composites from Biodegradable Polymer Matrix and Cellulose Whiskers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, p. 2493–2501, 2010.

PENG, P.; BIAN, L.; SUN, R.C. **Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels – chemistry, extractives, lignins, hemicelluloses and cellulose**, Oxford, Elsevier, 2010, 293 p. Bibliografia:p. 69, ISBN: 978-0-444-53234-3.

PULS, J.; WILSON, S. A.; HÖLTER, D. Degradation of Cellulose Acetate-Based Materials: A Review. **J. Polym. Environ.**, v. 19, p. 152–165, 2011.

RAZERA, I. A. T. **Fibras Lignocelulósicas como agente de reforço de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica.** 2006. Tese (Doutorado em Ciências (Físico-química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

REN, J.L.; SUN, R.C. **Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels – chemistry, extractives, lignins, hemicelluloses and cellulose**, Oxford, Elsevier, 2010, 293 p. cap. 4, p. 73-76, 87 99 e 100; ISBN: 978-0-444-53234-3.

REYES, J.; ZAMORA, P. P.; DURÁN. N. Hidrólise enzimática de casca de arroz utilizando-se celulases. Efeito de tratamentos químicos e fotoquímicos. **Química Nova**, v. 21, n. 2, p. 140-143, 1998.

ROMERO, R.B. **Nanocompósitos de acetato de celulose/montmorillonita.** 2009. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SAMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 612-626, 2005.

SAXENA, M.; PAPPU, M.; HAQUE, H.; SHAMA, A. **Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites – Green chemistry and technology**, Verlag Berlin Heidelberg : Springer, 2011, 758p. Bibliografia: p. 603 e 604, 613-615; ISBN 978-3-642-17369-1 e-ISBN 978-3-642-17370-7.

SCHELLER, H. V.; ULVSKOV, P. Hemicelluloses. **Annu. Rev. Plant Biol.** v. 61, p. 263–89, 2010.

SEGAL, L.; CREELY, J.J.; MARTIN, A.E.; CONRAD, C.M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Text. Resear. J.**, v. 29, p. 764-786, 1959 apud YOON, J.J.; KIM, Y.K. Degradation of Crystalline Cellulose by the Brown-rot Basidiomycete *Fomitopsis palustris*. **The Journal of Microbiology**, v. 43, n. 6, p. 487-492, 2005.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

SILVEIRA, T. C. L.; SOUZA, G. C. S.; RODRIGUES, G. G. Crescimento, Produção Primária e Regeneração de *Typha domingensis* Pers.: Elementos para Avaliação do Uso Sustentável da Espécie. **Revista Brasileira de Biociências**, v. 5, supl. 1, p. 678-680, 2007.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: LTC, 2006, 490 p. Bibliografia: p. 116-121, ISBN 85-216-1521-3.

SIQUEIRA, E. J. **Compósitos de matriz estervinílica reforçados com fibras da *Luffa cylindrica* modificadas superficialmente**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Rede Temática em Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro preto.

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

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. New process of chemical grafting of cellulose nanoparticles with a long chain isocyanate. **Langmuir**, v. 26, n. 1, p. 402-411, 2010.

SIQUEIRA, G. **“Produção e Caracterização de Compósitos Fenólicos com Fibras de Sisal Modificadas”**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Rede Temática em Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro preto.

SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. **Cellulose**, v. 17, p. 459–494, 2010.

SPENCE, K.; HABIBI, Y.; DUFRESNE A. **Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites – Green chemistry and technology**, Verlag Berlin

Heidelberg : Springer, 2011, 758 p. Bibliografia: p. 179-193, ISBN 978-3-642-17369-1 e-ISBN 978-3-642-17370-7.

SOUSA, M.; BRÁS, A. R.; VEIGA, H. I. M.; FERREIRA, C. F.; PINHO, M. N.; CORREIA, N. T.; DIONÍSIO, M. Dynamical Characterization of a Cellulose Acetate Polysaccharide. **J. Phys. Chem. B.**, v. 114, n. 34, p. 10939–10953, 2010.

TABOADA, O. M., CARVALHO, R. A., SOBRAL, P. J. Análise dinâmico-mecânica: aplicações em filmes comestíveis. **Química Nova**, v. 31, n. 2, p. 384-393, 2008.

TAPPI (Technical Association of Pulp and Paper Industry) Standart Method T13 m-54 – Tappi Test Methods, 1991.

TAPPI (Technical Association of Pulp and Paper Industry) Standart Method T207 om-93 – Tappi Test Methods, 1993.

TAPPI (Technical Association of Pulp and Paper Industry) Standart Method T211 om-93 – Tappi Test Methods, 1993.

TAPPI (Technical Association of Pulp and Paper Industry) Standart Method T212 om-98 – Tappi Test Methods, 1998.

TAPPI (Technical Association of Pulp and Paper Industry) Standart Method T222 om-88 – Tappi Test Methods, 1988.

TAPPI (Technical Association of Pulp and Paper Industry) Standart Method T222 om-02 – Tappi Test Methods, 2002.

TAPPI (Technical Association of Pulp and Paper Industry) Standart Method T257 om-85 – Tappi Test Methods, 1985.

TEIXEIRA, E. M.; OLIVEIRA, C. R.; MATTOSO, L. H. C.; CORREA, A.C.; PALADIN, P. D. Nanofibras de algodão obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, n. 4, p. 264-268, 2010 (a).

TEIXEIRA, E. M.; CORREA, A.C.; MANZOLI, A.; LEITE, F. L.; OLIVEIRA, C. R.; MATTOSO, L. H. C. Cellulose nanofibers from White and naturally colored cotton fibers. **Cellulose**, v. 17, p. 595-606, 2010 (b).

THIELEMANS, W.; BELGACEM, M. N.; DUFRESNE, A. Starch Nanocrystals with Large Chain Surface Modifications. **Langmuir**, v. 22, n. 10, p. 4804-4810, 2006.

THOMAS, S.; Paul, S.A.; POTHAN, L.A.; DEEPA, B. Natural Fibers: Structure, Properties and Applications. In: **Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer**

Composites – Green chemistry and technology, Verlag Berlin Heidelberg : Springer, 2011, cap. 1, p. 3-42.

TONOLI, G.H.D.; TEIXEIRA, E. M.; CORREA, A.C.; MARCONCINI, J.M.; CAIXETA, L.A.; PEREIRA-DA-SILVA, M.A. MATTOSO, L.H.C. Cellulose micro/nanofibres from *Eucalyptus* Kraft pulp: Preparation and properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, p. 80-88, 2012.

USCHANOV, P.; JOHANSSON, L. S.; MAUNU, S. L.; LAINE, J. Heterogeneous modification of various celluloses with fatty acids. **Cellulose**, v. 18, p. 393–404, 2010.

XU, F. **Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels – chemistry, extractives, lignins, hemicelluloses and cellulose**, Oxford, Elsevier, 2010, 293 p. Bibliografia: p. 34-44, ISBN: 978-0-444-53234-3.

YANG, Y. **Polymer Data Handbook**, Oxford University Press, 1999, 1012 p. Bibliografia: p. 49.

ZHANG, M. Q.; RONG, M. Z.; LU, X. Fully biodegradable natural fiber composites from renewable resources: All-plant fiber composites. **Composites Science and Technology**, v. 65, p. 2514-2525, 2005.

ZIMNIEWSKA, M.; PRZYBYLAK, M. W.; MANKOWSKI, J. **Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites – Green chemistry and technology**, Verlag Berlin Heidelberg : Springer, 2011, 758 p. Bibliografia: p. 107-112, ISBN 978-3-642-17369-1 e-ISBN 978-3-642-17370-7.

ZUGENMAIER, P. **Crystalline Cellulose and Derivatives - Characterization and Structures**, Verlag Berlin Heidelberg: Springer, 2008, 296 p. Bibliografia: p. 129-138 e 164-171, ISBN 978-3-540-73933-3 e-ISBN 978-3-540-73934-0.