

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“ESTUDO DE INCORPORAÇÃO DE WHISKERS DE CELULOSE EM  
POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (PEBD)”**

**Kelcilene Bruna Ricardo Teodoro\***

Dissertação apresentada como  
parte dos requisitos para obtenção do  
título de MESTRE EM QUÍMICA, área  
de concentração: FÍSICO-QUÍMICA

**Orientador: Luiz Henrique Capparelli Mattoso**

**\* bolsista FIPAI**

**São Carlos - SP**  
**2014**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

T314ei

Teodoro, Kelcilene Bruna Ricardo.

Estudo de incorporação de whiskers de celulose em polietileno de baixa densidade (PEBD) / Kelcilene Bruna Ricardo Teodoro. -- São Carlos : UFSCar, 2014.  
92 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Celulose. 2. Nanocompósitos. 3. Polímeros. 4. Fibras naturais. 5. Filmes poliméricos. 6. Hidrólise de celulose. I. Título.

CDD: 661.802 (20ª)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Departamento de Química  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
Curso de Mestrado Acadêmico

---

*Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de dissertação de Mestrado Acadêmico da candidata Kelcilene Bruna Ricardo Teodoro, realizada em 29 de abril de 2014:*



---

Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso



---

Prof. Dr. Caio Marcio Paranhos da Silva



---

Prof. Dr. José Antonio Malmonge

Aos meus pais, Tereza e Vander, por me possibilitarem trilhar este caminho. Dedico meus esforços a vocês, pois as pessoas que nos influenciam são aquelas que acreditam em nós.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus, que me conduzir em mais esta trajetória, por presentear-me com pessoas sensatas que me aconselharam, mãos macias que me afagaram e ombros largos que me acolheram. Por me ensinar a oferecer flores, mesmo quando espinhos feriram meus pés. “É maravilhoso, Senhor, ter tão pouco a pedir e tanto a agradecer!”

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFSCar, pela oportunidade e contribuição em minha formação profissional, além de todo auxílio e cooperação dos funcionários.

A Fipai e Braskem pelo apoio financeiro e pela bolsa concedida. A Embrapa Instrumentação, pela infraestrutura e oportunidades de crescimento que não se cessam.

Ao Dr. Mattoso por tornar-me uma cientista, com sua orientação, atenção e apoio, desde minha primeira iniciação científica até este mestrado.

Ao Dr. Marconcini pela orientação, ensinamentos, além da amizade e confiança, dedicando-se pacientemente à minha formação profissional. A Eliangela e a Carol, que, com sua competência e dedicação, são meus exemplos e parte fundamental deste trabalho. Ao lado de vocês vi o grupo de nanofibras de celulose brotar, crescer, florescer e frutificar.

Aos meus companheiros de sala (Carol, Adriana, Vitor, Amanda, Luiza e Alfredo), pelos momentos de descontração e sobretudo, pelas boas ideias, bons conselhos e disposição a ajudar no que pudessem. Além de todos os lanchinhos compartilhados.

Aos técnicos dos laboratórios (Silviane, Adriana, Alice, Viviane, Mattêo, Paulinho), pela cooperação e treinamentos, sempre com paciência e amizade.

Ao meu lindo noivo, Marcelo, que, de todo o seu amor, sempre foi atento, compreensivo, prestativo e carinhoso.

Aos meus pequeninos sobrinhos Henrique, Stephanie e Ícaro, pela compreensão quando não pude terminar de assistir algum desenho ou alguns dos nossos projetos de lego.

As minhas irmãs, Karina e Kátia, que pela proteção e carinho, jamais me deixaram perder minha essência. Ao cunhado, Guilherme, por alimentar o meu lado cientista toda vez que me deixava espiar o laboratório de biologia, em seus tempos de pós-graduando.

A todos os meus amigos, em especial à Natália, que aguentou todas as minhas chatices e entenderam com carinho cada “Hoje não posso, tenho que estudar!”.

A todos que contribuíram de alguma forma com a realização deste trabalho, muito obrigada!

## LISTA DE ABREVIATURAS

HCl – Ácido clorídrico (36,5 % (v/v))

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - Ácido sulfúrico (60% (v/v))

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / HCl – mistura das soluções H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (60% (v/v)) e HCl (36,5 % (v/v)) na proporção 1:1 (v/v)

EVA – copolímero poli [etileno(co-acetato de vinila)]

PEBD – Polietileno de baixa densidade

### **Amostras**

WS – Whiskers de algodão obtidos por hidrólise ácida com solução de ácido sulfúrico

WSCI - Whiskers de algodão obtidos por hidrólise ácida com mistura das soluções ácidas

WCI - Whiskers de algodão obtidos por hidrólise ácida com solução clorídrico

WSAc – Whiskers de algodão WS esterificados com ácido acético

WSProp – Whiskers de algodão WS esterificados com ácido propiônico

WSMal - Whiskers de algodão WS esterificados com anidrido maleico

WCIMal - Whiskers de algodão WCI esterificados com anidrido maleico

EVA p – EVA puro comercial

EVA s – EVA solubilizado sem aditivos ou cargas

EVA / WS – EVA solubilizado com adição de 2,5% de whiskers de algodão WS

PEBD pelete – PEBD puro comercial

PEBD proc – PEBD processado sem aditivos ou cargas

PEBD/1WCI - PEBD processado com 1% (m/m) de whiskers de algodão WCI

PEBD/3WCI - PEBD processado com 3% (m/m) de whiskers de algodão WCI

PEBD/1WCIMal - PEBD processado com 1% (m/m) de whiskers de algodão WCIMal

PEBD/3WCIMal - PEBD processado com 3% (m/m) de whiskers de algodão WCIMal

## LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 - Teores dos componentes majoritários nas fibras vegetais de diferentes fontes.....	6
TABELA 2.2 - Dimensões características de nanofibras de celulose provenientes de diferentes fontes de fibra vegetal.....	9
TABELA 6.1 - Dimensões dos whiskers de algodão de acordo com as condições reacionais.....	29
TABELA 6.2 - Dados resultantes da interpretação das curvas de termogravimetria dos whiskers de algodão obtidos sob diferentes condições de extração.....	36
TABELA 6.3 - Valores médios das temperaturas de entalpias dos eventos térmicos observados por DSC para as amostras de EVA com e sem nanocarga.....	42
TABELA 6.4 - Dados resultantes da interpretação das curvas de termogravimetria dos whiskers de algodão modificados por diferentes metodologias.....	49
TABELA 6.5 - Dados resultantes da interpretação das curvas de termogravimetria dos whiskers de algodão modificados por diferentes metodologias.....	51
TABELA 6.6 - Valores médios das temperaturas de entalpias dos eventos térmicos observados por DSC para as amostras de PEBD e seus nanocompósitos.....	63
TABELA 6.7 - Propriedades de resistência mecânica dos nanocompósitos (análise de corte longitudinal).....	65
TABELA 6.8 - Propriedades de resistência mecânica dos nanocompósitos (análise de corte transversal).....	68



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 - Representação da estrutura da celulose, tendo como unidade de repetição a celobiose (Figura gentilmente cedida pelo Laboratório de Ensino e Aprendizagem em Química – Lenaq – DQ/UFSCar).....	3
FIGURA 2.2 – Estruturas cristalinas da celulose nativa. em (a) é representada a estrutura cristalina triclinica de $I_{\alpha}$ , e em (b) a estrutura cristalina monoclinica de $I_{\beta}$ ....	4
FIGURA 2.3 - Localização da celulose nas fibras vegetais, exemplificada através da hierarquia estrutural da madeira (adaptado de EICHHORN, 2011). ....	5
FIGURA 2.4 - Algodoeiro: frutos abertos para a colheita (imagem retirada de <a href="http://www.sementesfarroupilha.com.br/br/produtos_algodao.php">http://www.sementesfarroupilha.com.br/br/produtos_algodao.php</a> , acesso em abril/2014).....	6
FIGURA 2.5 - Whiskers de celulose unidos de forma a compor as microfibrilas (Figura adaptada de MOON et al., 2011).....	8
FIGURA 2.6 - Micrografias de fibras vegetais com diferentes tratamentos. visualizam-se os domínios amorfos e microfibrilas (Campos et al., 2011).....	10
FIGURA 2.7 - Nanoestruturas celulósicas obtidas por diferentes tratamentos. observa-se celulose microfibrilada e whiskers de celulose (SIQUEIRA et al., 2010).....	10
FIGURA 2.8 - Estrutura formada por dois tipos diferentes de polietileno: PEAD e PEBD (adaptada de SINFRÔNIO, 2006).....	12
FIGURA 2.9 - Mecanismo proposto para reação de ácido acético e celulose, segundo reação de esterificação.....	15
FIGURA 2.10 - Reação de esterificação entre anidrido maleico e celulose.....	16
FIGURA 5.1- Fluxograma que descreve a sequencia de estudos realizados.....	19
FIGURA 5.2 – Sistema utilizado para tratamento químico-mecânico de extração de whiskers de celulose.....	20
FIGURA 6.1 - Micrografia obtida por MEV de uma fibra de algodão (a). em destaque (b) visualizam-se as microfibrilas unidas por uma matriz de lignina e hemiceluloses.....	27
FIGURA 6.2 – Micrografias de met dos whiskers de algodão obtidos após diferentes metodologias de extração. as amostras são (a) WS, (b) WCI e (c) WSCI.....	28

FIGURA 6.3 - Aspecto físico das suspensões aquosas de whiskers de algodão WS, wcl e WSCI após 30 minutos de repouso.....	30
FIGURA 6.4 – Determinação da presença de enxofre nos whiskers de algodão obtidos sob diferentes condições de extração.....	30
FIGURA 6.5 - Valores de potencial zeta encontrados para os whiskers obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida.....	31
FIGURA 6.6 - Espectros de FTIR dos whiskers de algodão obtidos após diferentes condições reacionais.....	32
FIGURA 6.7 - Difrátogramas de raios-X da fibra e dos whiskers de algodão obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida.....	34
FIGURA 6.8 - Curvas (a) TG e (b) DTG para os whiskers de algodão obtidos através do emprego de diferentes ácidos na hidrólise. Atmosfera: ar sintético.....	35
FIGURA 6.9 - Micrografias de MEV-FEG dos polímeros (a) EVAp, (b)EVAs, (c) e (d) EVAWS.....	37
FIGURA 6.10 - Espectros de FTIR dos polímeros evap, evas, nanocompósito EVAWS, e da nanocarga WS .....	38
FIGURA 6.11 - Curvas (a) TG e (b) DTG para os polímeros EVAp, EVAs, nanocompósito EVA/WS. Atmosfera: ar sintético.....	40
FIGURA 6.12 - Curva de (a) aquecimento e (b) resfriamento dos polímeros EVAp e EVAs e nanocompósito EVA/WS.....	41
FIGURA 6.13 - Espectros de FTIR dos whiskers de algodão sem modificação (WS) e modificados com ácidos carboxílicos (WSAc e WSProp).....	44
FIGURA 6.14 - Espectros de FTIR dos whiskers de algodão (a) WS e WSMal (sob diferentes metodologias) e (b) WCI e WCIMal.....	45
FIGURA 6.15 - Difrátogramas de raios-x dos whiskers de algodão não modificados (WS) e modificados com ácidos carboxílicos (WSAc e WSProp).....	46
FIGURA 6.16 - Difrátogramas de raios-x dos whiskers de algodão não modificados ((a) WS e (b) WCI) e modificados com anidrido maleico segundo diferentes metodologias ((a) WSMal e (b) WCIMal).....	47
FIGURA 6.17 - Curvas (a) TG e (b) DTG para os whiskers de algodão sem modificação (WS) e modificados com ácidos carboxílicos (WSAc e WSProp). Atmosfera: ar sintético.....	48
FIGURA 6.18 - Curvas (a) TG e (b) DTG para os whiskers de algodão sem modificação (ws) e modificados com anidrido maleico sob diferentes metodologias (WSMal). Atmosfera: ar sintético.....	50

- FIGURA 6.19 - Curvas (a) TG e (b) DTG para os whiskers de algodão sem modificação (WCI) e modificados com anidrido maleico (WCIMal). Atmosfera: ar sintético.....51
- FIGURA 6.20 - Espectros de eds para as amostras de whiskers modificados. Em (a) encontram-se os whiskers WS modificados sob diferentes metodologias e, em (b) os whiskers WCI com e sem modificação superficial.....53
- FIGURA 6.21 - Potencial zeta dos whiskers de algodão modificados segundo diferentes metodologias.....54
- FIGURA 6.22 - Aspecto físico dos nanocompósitos em filmes planos..... 55
- FIGURA 6.23 - Micrografias obtidas por MEV-FEG dos polímeros (a) PEBDpelete e (b) PEBDproc, e dos nanocompósitos (c) PEBD/1WCI, (d) PEBD/3WCI, (e) PEBD/1WCIMal e (f) PEBD/3WCIMal.....57
- FIGURA 6.24 - Micrografias obtidas por MEV-FEG dos polímeros da superfície de fratura criogênica (a) PEBD pelete e (b) PEBD proc, e dos nanocompósitos (c) PEBD/1WCI, (d) PEBD/3WCI (e) PEBD/1WCIMal e (f) PEBD/3WCIMal.....59
- FIGURA 6.25 - Espectros de FTIR obtidos para o PEBDproc e para os nanocompósitos, PEBD/1WCI, PEBD/3WCI, PEBD/1WCI, PEBD/1WCIMal e PEBD/3WCIMal.....61
- FIGURA 6.26 - Curva de DSC dos polímeros PEBD e seus respectivos nanocompósitos. Em (a) a curva de aquecimento e fusão dos cristais e em (b) a curva de resfriamento e recristalização.....62
- FIGURA 6.27 - Curvas representativas de tensão em função da deformação do corte sentido longitudinal dos filmes poliméricos de PEBD e de seus respectivos nanocompósitos.....65
- FIGURA 6.28 - Curvas representativas de tensão em função da deformação do corte sentido transversal dos filmes poliméricos de PEBD e de seus respectivos nanocompósitos.....67

## RESUMO

**Estudo de incorporação de whiskers de celulose em polietileno de baixa densidade (PEBD).** Este trabalho buscou a obtenção de whiskers de celulose a partir de fibras de algodão e sua incorporação em matriz de polietileno de baixa densidade (PEBD). Os whiskers de celulose foram obtidos a partir da hidrólise ácida das fibras de algodão e as condições reacionais foram determinadas após estudo de variação da natureza do ácido reagente (a 45°C e 75 minutos, com HCl – amostra WCl, ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – amostra WS, ou mistura de ambos na proporção 1:1 – amostra WSCI). A principal diferença observada foi a quantidade grupos sulfatos incorporados como consequência do uso de ácido sulfúrico na hidrólise. Estes grupos interferiram nas propriedades dos whiskers, de modo a aumentar a estabilidade em suspensão aquosa, diminuindo a tendência à aglomeração. Entretanto, estes grupos deslocaram a degradação termooxidativa da celulose para temperaturas inferiores. Devido à necessidade de interação entre a nanocelulose (hidrofílica) e o PEBD (hidrofóbico), foram estudadas duas estratégias de compatibilização: (i) produção de nanocompósito com EVA (poli [etileno(co-acetato de vinila)]), uma vez que este copolímero é composto por uma fase polar (meros de acetato de vinila) e uma fase apolar (meros etilênicos), e (ii) modificação superficial dos whiskers de celulose via reações de esterificação. O nanocompósito a base de EVA foi preparado via solução polimérica de EVA em óleo mineral, e após adição de whiskers sem modificação (WS), visando a dispersão dos whiskers de celulose no PEBD. As caracterizações relativas a este estudo mostraram que o solvente permaneceu adsorvido à estrutura do EVA, modificando suas propriedades originais e dificultando a interação entre as moléculas de celulose e do copolímero. As amostras WS e WCl foram aplicadas em reações de esterificação com ácido acético, ácido propiônico e com anidrido maleico. Assim, esta amostra foi utilizada na formulação de nanocompósitos com PEBD sob a forma de filmes planos a partir de extrusão. Nanocompósitos com PEBD e whiskers não modificados (WCl) foram produzidos para fins comparativos. As caracterizações destes materiais confirmaram a incorporação e interação destes à matriz polimérica. A concentração com melhor dispersão e menor formação de aglomerados foi a de 1% (m/m) de whiskers de celulose em PEBD.

## ABSTRACT

**Study of incorporation cellulose whiskers in low density polyethylene (LDPE).** This research proposed the obtainment of cellulose whiskers from cotton fibers and their application in low density polyethylene matrix (LDPE). Cellulose whiskers was obtained from acid hydrolysis of cotton fibers and the reaction conditions were defined after study of different acid in hydrolysis reaction (under 45°C and 75 minutes, with HCl – sample WCI, or H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – sample WS, or mix of them in a proportion 1:1 – sample WSCI). The main difference observed was the amount sulfate groups on whiskers surface due the use sulphuric acid in hydrolysis. These groups affected the properties of samples, increasing stability of whiskers in aqueous suspension, decreasing the tendency to agglomeration. However, due to these groups, cellulose is degraded at low temperatures. Once the nanocellulose (hydrophillic) needs to interact with LDPE (hydrophobic), two strategies was studied to compatibilize them: (i) production a nanocomposite based EVA poly (ethylene-co-vinyl acetate), a copolymer compatible with matrix and filler, since it have a polar phases (vinyl acetate monomer) and a nonpolar phase (ethylene monomer), and (ii) surface modification of cellulose whiskers by esterification reactions. Nanocomposites based EVA was prepared by polymeric solution where EVA was solubilized in mineral oil and then, the whiskers without surface modification (WS) was added, with aim dispersing them in LDPE. The characterizations this study showed that the solvent remained inside the structure polymeric, modifying their original properties and difficulting the interaction between cellulose and copolymer molecules. The sample WS and WCI was applied in esterification reactions with acetic acid, propionic acid and maleic anhydride. Whiskers extracted by hydrochloric acid and modified by maleic anhydride (WCIMal), was produced by a simple methodology and presented thermal stability at processing temperatures. Thus, this sample was used to obtain nanocomposites with cellulose whiskers and LDPE, which was produced as films by extrusion process. Nanocomposites with LDPE and whiskers not modified (WCI) was produced to comparison. The characterizations of these materials confirmed the incorporation of whiskers in a polymeric matrix. The concentration that showed good dispersion and lower clusters was 1% (w/w) cellulose whiskers in LDPE matrix.

## SUMÁRIO

1 - Introdução .....	1
1.1 - Considerações Gerais .....	1
2 - Fundamentos teóricos .....	3
2.1 - Celulose .....	3
2.1.1- Celulose a partir de fibras vegetais .....	5
2.1.2- Whiskers de celulose.....	7
2.2 - PEBD (Polietileno de baixa densidade).....	12
2.3 - Nanocompósitos poliméricos.....	13
2.3.1- Nanocompósitos: poliolefinas e whiskers de celulose .....	14
3 - Objetivo .....	17
4 - Materiais.....	18
5 - Métodos de preparação de amostras .....	18
5.1 - Extração dos whiskers de celulose .....	20
5.2 - Preparo de nanocompósito de copolímero EVA e whiskers de algodão (EVA/WS).....	21
5.3 - Modificação química superficial de whiskers de celulose.....	21
5.3.1- Esterificação com ácido acético ou ácido propiônico .....	21
5.3.2- Esterificação com anidrido maleico .....	21
5.4 -Preparo dos nanocompósitos PEBD/Whiskers de algodão.....	22
5.5 - Caracterizações das amostras .....	23
5.5.1- Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV) ..	23
5.5.2- Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG).....	23
5.5.3- Análise morfológica dos whiskers de algodão por microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	23
5.5.4- Estudo da composição química por espectroscopia de absorção na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	24
5.5.5- Estudo de cargas superficiais por Potencial Zeta ( $\zeta$ ).....	24
5.5.6- Determinação de grupos sulfato por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) .....	24
5.5.7- Determinação dos índices de cristalinidade por difração de raios-X ..	24
5.5.8- Avaliação da estabilidade térmica por termogravimetria (TG) .....	25

5.5.9 - Estudo dos eventos térmicos por calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....	25
5.5.10 - Estudo das propriedades mecânicas por ensaio mecânico de tração .....	26
6 - Resultados e Discussão .....	27
6.1 - Caracterizações dos whiskers de algodão .....	27
6.1.1 - Análise morfológica da fibra e dos whiskers de algodão .....	27
6.1.2 - Estudo da incorporação de grupos sulfato por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e dispersão dos whiskers por análise de potencial zeta ( $\zeta$ ) .....	29
6.1.3 - Estudo da composição química da fibra e dos whiskers de algodão por FTIR .....	32
6.1.4 - Determinação dos índices de cristalinidade da fibra e dos whiskers de algodão por DRX.....	33
6.1.5 - Avaliação da estabilidade térmica da fibra e dos whiskers de algodão por TG .....	34
6.2 - Caracterizações do nanocompósito de EVA / Whiskers de algodão .....	36
6.2.1 - Análise morfológica do nanocompósito de EVA / Whiskers de algodão por MEV-FEG.....	37
6.2.2 - Estudo da composição química do nanocompósito de EVA e whiskers de algodão por FTIR .....	38
6.2.3 - Avaliação da estabilidade térmica do nanocompósito de EVA/Whiskers de algodão por TG.....	39
6.2.4 - Estudo dos eventos térmicos do nanocompósito de EVA / Whiskers de algodão por DSC.....	41
6.3 - Whiskers de algodão modificados.....	44
6.3.1 - Estudo da composição química por FTIR.....	44
6.3.2 - Determinação dos índices de cristalinidade por DRX.....	46
6.3.3 – Avaliação da estabilidade térmica por TG .....	48
6.3.4 - Estudo da incorporação de grupos sulfato por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e dispersão dos whiskers por análise de potencial zeta ( $\zeta$ ) .....	52
6.4 - Nanocompósitos PEBD e Whiskers de algodão.....	55
6.4.1 - Aspecto físico dos filmes de PEBD e nanocompósitos .....	55
6.4.2 - Análise morfológica do PEBD e dos nanocompósitos por MEV-FEG.....	56
6.4.3 – Estudo da composição química do PEBD e nanocompósitos por FTIR .....	60

6.4.4 - Estudo dos eventos térmicos do PEBD e nanocompósitos por DSC	62
6.4.5 - Estudo das propriedades mecânicas por Ensaio mecânico de tração...	64
.....	64
7 - Conclusão .....	70
8 -Sugestões para trabalhos futuros .....	72
9 - Referências Bibliográficas .....	73
Anexo I .....	83



## 1 - Introdução

### 1.1 - Considerações Gerais

O crescente interesse por materiais de fonte renovável com propriedades diferenciadas tem possibilitado a inserção de produtos e resíduos da agricultura nas mais diversas áreas de pesquisa. O aproveitamento de resíduos da atividade agrícola, na produção de compósitos e nanocompósitos poliméricos, pode reduzir os custos do produto final, além de promover um destino racionalizado a estes resíduos, agregando-lhes valor. Neste sentido, estudos tem demonstrado a possibilidade de aplicação de fibras vegetais em matrizes poliméricas, conferindo-lhes reforço mecânico (SIQUEIRA et al., 2010) e substituindo os convencionais reforços inorgânicos, como fibras de vidro.

Pesquisas têm explorado a possibilidade de extração de nanoestruturas celulósicas a partir de fibras vegetais. A variedade de espécies vegetais com potencial para esta finalidade, além da abundância e acessibilidade, tem gerado um grande número de trabalhos na última década (DUFRESNE et al., 1997; BHATNAGAR & SAIN, 2005; DE RODRIGUEZ et al., 2006; ALEMDAR & SAIN, 2008; TEIXEIRA et al., 2009; TEIXEIRA et al., 2010; TEODORO et al., 2011; TONOLI et al., 2012). Estes estudos apresentam nanoestruturas celulósicas com morfologia acicular, e por isso são denominadas como nanofibras ou *whiskers* de celulose.

Estruturas no formato de whiskers são formadas por cristais alongados, pequenos e únicos, o que lhes confere elevado índice de cristalinidade, grande área superficial e diferenciadas propriedades mecânicas (SHACKELFORD, 1992; HUBBE et al., 2008). O módulo elástico teórico estimado para os whiskers de celulose é de aproximadamente 150 GPa, sendo superior ao das convencionais fibras de vidro (85 GPa) (MÒRAN et al., 2008). Dessa forma, mesmo com pequenas concentrações de whiskers de celulose (inferiores a 10%) podem ser observados aumentos significativos nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos.

A celulose é muito utilizada como fase reforço em compósitos e nanocompósitos cuja matriz polimérica seja polar. Na maior parte dos estudos, a incorporação envolve *casting*, técnica de evaporação de solvente (água), podendo ser diretamente no polímero (DUFRESNE et al., 1997; BHATNAGAR & SAIN, 2005; ALLOIN et al., 2011) ou em formulações de nanocompósitos (GOFFIN et al., 2011). Estudos com matrizes polares envolvendo incorporação por extrusão, em etapa

única, também são encontrados na literatura (TEIXEIRA et al., 2011a; CAMPOS et al., 2012).

A incorporação dos whiskers de celulose em polímeros comerciais apolares, em especial as poliolefinas (polietilenos e polipropilenos), tem sido o desafio de estudos recentes. Os problemas encontrados são a aglomeração dos whiskers de celulose, e pouca compatibilidade com o polímero, o que prejudica a interação entre ambas as fases. Com o intuito de superar estes desafios, alguns estudos envolvem o preparo prévio de nanocompósitos envolvendo o uso de poliolefinas graftizadas com anidridos orgânicos (WANG & SAIN, 2007; SANTOS et al., 2010; BAHAR et al., 2012; BECKER et al., 2011; LEE et al., 2011), ou de polímeros que sejam compatíveis com a celulose e com a poliolefinas (LEE et al., 2011).

Outra estratégia que vem sendo estudada é a modificação química superficial dos whiskers de celulose (BELGACEM & GANDINI, 2005; D'ALMEIDA et al., 2005; YUAN et al., 2006; IFUKU et al., 2007; MELO, 2007; HASANI et al., 2008; LU et al., 2008; PASQUINI et al., 2008; STENSTAD et al., 2008; BRAUN & DORGAN, 2009; MACEDO, 2009; MENEZES et al., 2009; ROY et al., 2009; BILLY et al., 2010; GOLDMANN et al., 2011; LIN et al., 2011; LOPES et al., 2011; RODIONOVA et al., 2011). A modificação química dos whiskers usualmente é realizada pela substituição das hidroxilas superficiais da celulose por grupos funcionais compatíveis com as cadeias alifáticas das poliolefinas, e ocorre em muitos trabalhos, por reações de esterificação a partir de ácidos carboxílicos, anidridos de ácidos carboxílicos ou sais de ácidos carboxílicos.

Este trabalho faz parte do projeto PITE-Fapesp/Braskem/Embrapa intitulado "Obtenção, caracterização e modificação química de nanofibras de origem renovável para sua utilização como reforço de resinas poliolefínicas". Dessa forma, buscou-se a obtenção de whisker de celulose a partir de fibras de algodão, como fibra modelo, para o estudo da sua incorporação em polietileno de baixa densidade (PEBD), obtendo-se nanocompósitos PEBD/ Whiskers de celulose. Este esforço de pesquisa se fez no intuito de fomentar o uso de matérias primas de fontes renováveis, provenientes da agroindústria brasileira, devido a sua abundância, acessibilidade, e por ser um insumo de alta produtividade no Brasil.

## 2 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1 - Celulose

A celulose é comumente conhecida como um carboidrato estrutural das plantas, que também pode ser encontrada em certos animais marinhos (como os tunicados) e em bactérias. Trata-se de um polissacarídeo formado pela união de moléculas cíclicas de glicose ( $C_6H_{12}O_6$ ), um hemiacetal cíclico estável de 6 membros (glucopirranose). A posição da hidroxila do carbono 1 do ciclo determina os isômeros de  $\alpha$ -glucopirranose ou  $\beta$ -glucopirranose. A polimerização de resíduos de moléculas de  $\beta$ -glucopirranose em ligação 1,4 glicosídica ( $\beta$ -1,4) resultando nas cadeias poliméricas de celulose (SOLOMONS & FRYHLE, 2002). A Figura 2.1 mostra a estrutura polimérica da celulose destacando-se o dímero de glicoses conhecido como celobiose.

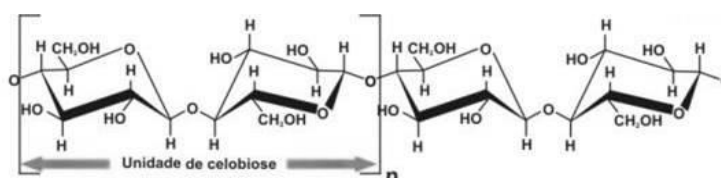


FIGURA 2.1 - Representação da estrutura da celulose, tendo como unidade de repetição a celobiose (Figura gentilmente cedida pelo Laboratório de Ensino e Aprendizagem em Química – Lenaq – DQ/UFSCar)

O polímero formado é um dos mais simples polímeros naturais. Sua estrutura polimérica é linear e suas propriedades são função da grande quantidade de hidroxilas presentes. Dessa forma, estruturas com elevados índices de cristalinidade e estabilidade térmica são formadas a partir das interações do tipo ligação hidrogênio entre estas moléculas (YANG et al., 2007). São identificadas seis diferentes estruturas cristalinas para a celulose: celulose I, celulose II, celulose III<sub>1</sub>, celulose III<sub>2</sub>, celulose IV<sub>1</sub>, celulose IV<sub>2</sub> (CORREA, 2010a). O perfil de celulose tipo I é típico da celulose nativa, sendo, portanto o tipo mais encontrado nos estudos que envolvem fibras vegetais. Os demais perfis cristalográficos são resultado de procedimentos químicos envolvendo estruturas celulósicas.

Segundo Mesquita (2012) é possível encontrar celulose tipo I<sub>α</sub> e I<sub>β</sub>, sendo que I<sub>α</sub> possui uma estrutura cristalina triclinica formada por uma única cadeia, e I<sub>β</sub> é formada por duas cadeias paralelas que constituem células unitárias

monoclínicas. As células unitárias encontram-se representadas na figura 2.2, e os parâmetros de célula em  $I_\alpha$  são:  $a = 6,717 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,962 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,400 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 118,08^\circ$ ,  $\beta = 114,80^\circ$  e  $\gamma = 80,37^\circ$ , e para  $I_\beta$  são:  $a=7,784 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,201 \text{ \AA}$ ,  $c =10,38 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 96,5^\circ$ .

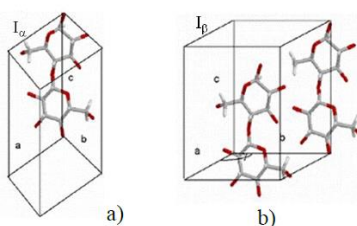


FIGURA 2.2 – Estruturas cristalinas da celulose nativa. Em (a) é representada a estrutura cristalina triclínica de  $I_\alpha$ , e em (b) a estrutura cristalina monoclínica de  $I_\beta$  (Figura adaptada de MESQUITA (2012)).

A celulose nativa é produzida pelos vegetais, alguns animais marinhos (SAMIR et al., 2004; STURCOVÁ et al., 2005) e por determinadas bactérias (SANTOS, 2012), sendo os vegetais sua principal fonte. Cerca 31% da superfície terrestre é ocupada por florestas, sendo que o Brasil possui a segunda maior extensão florestal (retirado de <http://memoria.ebc.com.br/agenciabrasil/noticia/2012-12-06/brasil-detem-segunda-maior-area-florestal-do-planeta>, acesso em jan/2014). Segundo dados de pesquisas da Produção da Extração Vegetal e Silvicultura realizada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE (2011), o Brasil extraiu mais de 14 bilhões de toneladas de madeira em tora, sendo que 68% desta quantidade foram extraídas na região norte do nosso país. Quanto às fibras vegetais, cerca de 65 milhões de toneladas foram extraídas também nas regiões Norte e Nordeste, sendo as principais fontes a piaçava, carnaúba e buriti. A comercialização da celulose se dá após colheita a partir de plantas como algodão, linho, cânhamo, sisal, juta, rami, entre outras. Em geral, as fibras retiradas destas plantas são inseridas nos setores de cordearia, têxteis ou artesanato. Celulose obtida a partir de madeira é utilizada no setor industrial de papel, onde procedimentos químicos são aplicados para isolamento e purificação da celulose.

### 2.1.1 - Celulose a partir de fibras vegetais

Nas plantas, as moléculas de celulose localizam-se na parede vegetal, dispostas sob a forma de longas microfibrilas, como ilustrado na Figura 2.3. Estas microfibrilas são envoltas por uma matriz amorfa que as une e as protege da ação degradativa enzimática ou de micro-organismos (CARVALHO, 2011). Esta matriz é constituída majoritariamente por lignina e hemiceluloses.

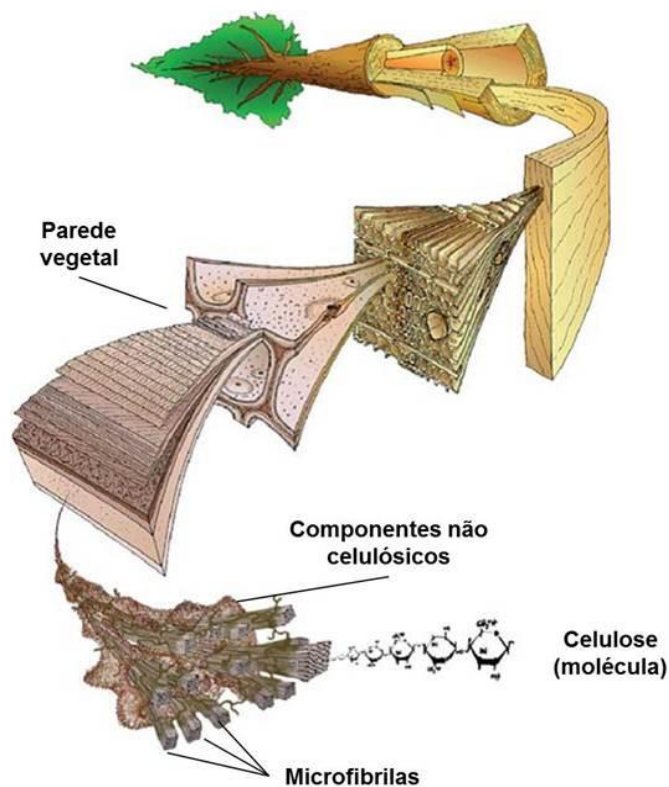


FIGURA 2.3 - Localização da celulose nas fibras vegetais, exemplificada através da hierarquia estrutural da madeira (adaptado de EICHHORN, 2011).

Nas fibras vegetais, os teores de celulose, lignina e hemiceluloses variam de acordo com a espécie. O conhecimento dos teores dos componentes principais das fibras lignocelulósicas é importante para definir os tratamentos que serão utilizados para extração de celulose. Na Tabela 2.1 encontram-se alguns exemplos da variação dos teores dos principais componentes das fibras de acordo com a espécie.

TABELA 2.1 - Teores dos componentes majoritários nas fibras vegetais de diferentes fontes.

Fibras	Celulose (%)	Hemiceluloses (%)	Lignina (%)	Referências
Algodão	97	0,5	0,4	MARTINS et al., 2011
Cânhamo	76	11	7	BHATNAGAR & SAIN, 2005
Casca de arroz	35	33	23	JOHAR et al., 2012
Curauá	70	18	9	CORRÊA et al., 2010a
Folha de bananeira	64	19	5	DEEPA et al., 2011
Linho	73	13	5	BHATNAGAR & SAIN, 2005
Sisal	54	25	13	TEODORO et al., 2011
Casca de soja	56	13	18	ALEMDAR & SAIN, 2008
Palha de trigo	43	34	22	ALEMDAR & SAIN, 2008

Observa-se que o algodão apresenta elevado teor de celulose, em comparação às fontes de fibras como a palha de trigo, casca de soja e o sisal, os quais possuem grande quantidade de lignina e hemiceluloses. No caso destes últimos, é necessário remover estes constituintes através de técnicas de branqueamento ou polpação antes das metodologias de extração da celulose (BHATNAGAR & SAIN, 2005; ALEMDAR & SAIN, 2008; CORRÊA et al., 2010a; DEEPA et al., 2011; TEODORO et al., 2011; JOHAR et al., 2012).

As fibras vegetais são encontradas em diferentes órgãos da planta como caule (madeiras em geral), folhas (sisal, curauá), frutos (algodão) e raiz (mandioca). O algodão (*Gossypium hirsutum* L.) fruto do algodoeiro (Figura 2.4) possui fibras muito conhecidas e utilizadas comercialmente pela indústria têxtil.



FIGURA 2.4 - Algodoeiro: frutos abertos para a colheita (imagem retirada de [http://www.sementesfarroupilha.com.br/br/produtos\\_algodao.php](http://www.sementesfarroupilha.com.br/br/produtos_algodao.php), acesso em abril/2014)

Vestígios da manipulação de fibras de algodão datam de muitos séculos antes de Cristo, como o artesanato têxtil dos incas. No Brasil, os índios da época do descobrimento de nosso país convertiam algodão em fios e tecidos. Entretanto o algodão somente adentrou na indústria têxtil, após a revolução industrial no século XVIII, concorrendo com o linho e a lã (<http://www.agromundo.com.br/?p=1829> acesso em jan/2014).

A exportação de algodão tem sido liderada pelo Brasil há mais de 12 anos, com uma produtividade 60% superior à dos Estados Unidos da América (<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/algodao> acesso em jan/2014). A Embrapa Algodão tem estudado algodoeiros buscando melhorias do produto e na produtividade, como o melhoramento genético da planta, o plantio em áreas do Cerrado brasileiro e cultivares de algodão colorido, melhorado geneticamente, como produto diferenciado no Nordeste do país. Dessa forma, além de favorecer a agricultura familiar, incentiva mini-usinas de beneficiamento do produto, agregando valor à mercadoria de pequenos produtores (<http://www.cnpa.embrapa.br/produtos/algodao/index.html> acesso em jan/2014).

### **2.1.2 - Whiskers de celulose**

A remoção das regiões amorfas não celulósicas das fibras vegetais conduz a obtenção de celulose com elevada pureza e cristalinidade. Neste processo, as microfibrilas são desagregadas (processo *top-down*), podendo gerar estruturas de morfologia acicular e em escala nanométrica, conhecidas por nanofibras, nanocristais ou *whiskers*. A Figura 2.5 ilustra a disposição dos whiskers de celulose unidos por regiões amorfas, de modo a compor as microfibrilas celulósicas.

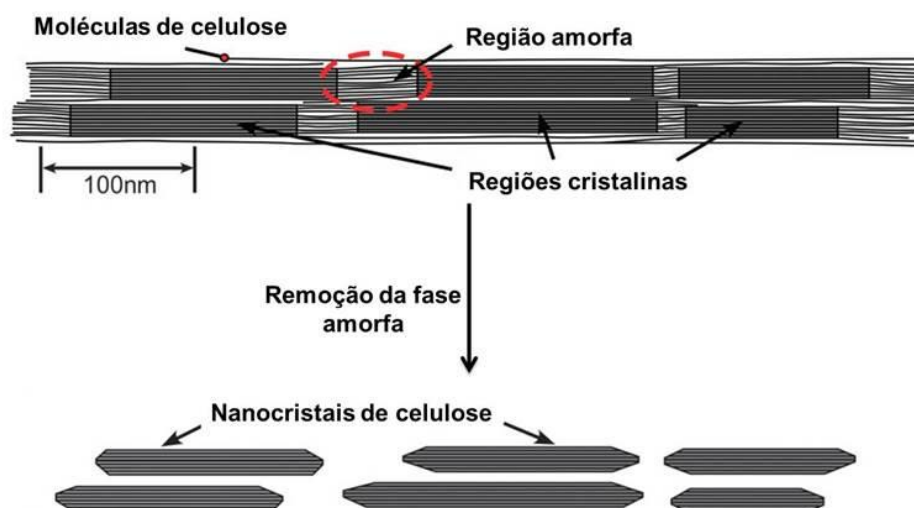


FIGURA 2.5 - Whiskers de celulose unidos de forma a compor as microfibrilas  
(Figura adaptada de MOON et al., 2011)

Estruturas do tipo *whisker* são altamente cristalinas, e sua principal característica é o formato fino e alongado, resultando em estruturas com alta razão de aspecto (razão comprimento (L) / diâmetro (D) – L/D). O diferencial destas estruturas é sua elevada resistência, por se tratar de um cristal com o mínimo de defeitos, o que o enquadra entre os mais fortes materiais conhecidos (CALLISTER, 2007). Embora whiskers metálicos ou cerâmicos sejam comumente conhecidos, whiskers de celulose tem sido amplamente estudados. As cadeias poliméricas lineares que constituem a celulose são capazes de organizar-se de modo a estabelecer interações do tipo ligação hidrogênio. As propriedades da celulose condizem, portanto, com as propriedades típicas de polímeros estruturados em fibras, ou seja, elevado índice de cristalinidade, altos valores de módulo elástico e elevada resistência à tração (CALLISTER, 2007).

Os whiskers de celulose apresentam diâmetros de até 100 nm e comprimentos de até 1  $\mu\text{m}$ , dependendo da celulose de origem (HUBBE et al., 2008), conforme apresentado na Tabela 2.2, na qual destacam-se os elevados comprimentos dos whiskers obtidos a partir de fibra de bagaço de cana-de-açúcar e de sisal. Os elevados valores de razão de aspecto (razão comprimento (L) / diâmetro (D) – L/D) para os whiskers de bagaço de cana-de-açúcar e sisal mencionam a grande área superficial disponível para interações em materiais compósitos, todavia, para extração de whiskers a partir destas fontes vegetais são necessárias etapas de



pré-tratamento para remoção de constituintes não-celulósicos, como a lignina, hemiceluloses, pectinas, ceras e cinzas.

TABELA 2.2 - Dimensões características de nanofibras de celulose provenientes de diferentes fontes de fibra vegetal.

Fonte	L (nm) <sup>1</sup>	D (nm) <sup>2</sup>	L/D	Referência
Algodão	170-1200	15-90	10-13	Dufresne et al, 2006; Teixeira et al., 2010
Cana-de-açúcar (bagaço)	255	4	64	Teixeira et al, 2011b
Curauá	119	8	15	Corrêa et al, 2010a
Eucalipto (polpa Kraft)	175	15	12	Tonoli et al., 2012
Ramie	134	11	12	Menezes at al., 2009
Sisal	250	4	64	De Rodriguez et al., 2006; Teodoro et al, 2011.

<sup>1</sup>L : comprimento médio; <sup>2</sup> D: diâmetro médio

Processos físicos e químicos são empregados buscando-se a extração de celulose das fibras vegetais a partir da remoção dos constituintes não celulósicos. São utilizadas técnicas como cisalhamento mecânico por microfluidização (SIQUEIRA et al., 2010), branqueamento (CAMPOS et al., 2011), hidrólise ácida (TEIXEIRA et al., 2010) e hidrólise enzimática (PÄÄKO et al., 2007).

A Figura 2.6 mostra micrografias obtidas pelo trabalho de Campos e colaboradores (2011) no qual as fibras de sisal foram lavadas apenas com água (2.5-a), em seguida foram tratadas com NaOH (5%) (2.5-b) e branqueadas com peróxido alcalino (2.5-c). Observa-se, antes do branqueamento (Figuras 2.5-a e 2.5-b) a presença de uma estrutura compacta formada pelas microfibrilas celulósicas envolvidas pela matriz de lignina e hemiceluloses. Na Figura 2.5-c, observam-se as microfibrilas, indicando que parte dos domínios amorfos foi removida. Entretanto, este tipo de tratamento químico não foi capaz de expor os whiskers de celulose.

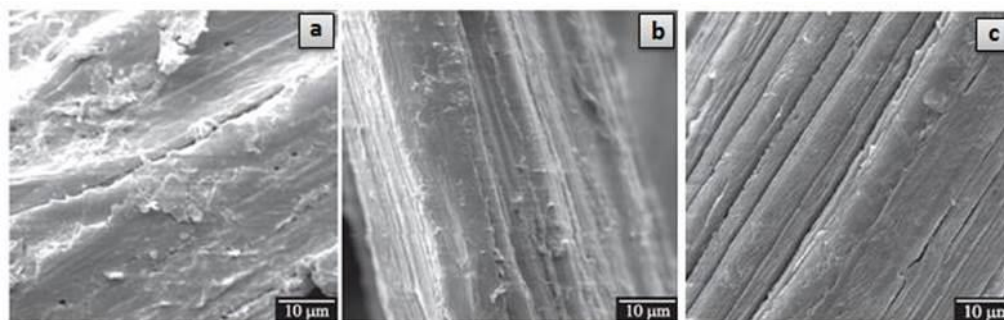


FIGURA 2.6 - Micrografias de fibras vegetais com diferentes tratamentos. Visualizam-se os domínios amorfos e microfibrilas (Campos et al., 2011).

Siqueira e colaboradores (2010) estudaram as estruturas celulósicas obtidas após a combinação de processos de microfluidização, hidrólise ácida e hidrólise enzimática. A combinação destas técnicas gerou as diferentes estruturas resumidas na Figura 2.7. As fibras tratadas apenas em microfluidizador (2.7-a) geraram estruturas com comprimentos de vários micrômetros e que não possuem formato acicular característico dos whiskers (celulose microfibrilada). Em 2.7-b são apresentadas estruturas obtidas por hidrólise ácida, previamente tratada em microfluidizador, e notam-se estruturas com formato acicular e de menores dimensões do que em 2.7-a. A Figura 2.7-c mostra estruturas obtidas após microfluidização seguida de hidrólise enzimática.

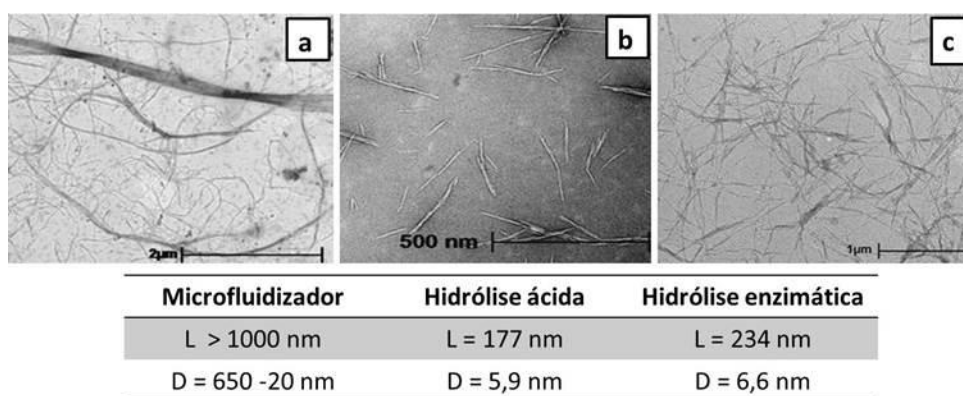


FIGURA 2.7 - Nanoestruturas celulósicas obtidas por diferentes tratamentos. Observa-se celulose microfibrilada e whiskers de celulose (SIQUEIRA et al., 2010).

As estruturas observadas apresentam medidas nanométricas, porém poucas apresentam formato acicular. Os autores avaliaram a quantidade de estruturas de celulose microfibriladas e whiskers de celulose presente nas amostras,

e concluíram que processos de digestão envolvendo ácidos fortes geraram maior quantidade de estruturas com dimensões nanométricas e com morfologia de whiskers.

Dong e colaboradores (1998) discutiram o fato de que as condições de preparação regem consideravelmente as propriedades da estrutura de celulose obtida. São fatores disso: o tipo e concentração do ácido empregado na reação, concentração de substrato, tempo, temperatura, superfície de contato entre substrato e ácido, quantidade de lignina e hemicelulose, velocidade de agitação, uso de sonificação, etc. A extração acontece devido à cinética de hidrólise das moléculas constituintes da fase amorfa ser diferente da cinética de hidrólise dos domínios cristalinos (celulose) (HABIBI et al., 2010).

Estudos que variam a natureza do ácido empregado na reação de hidrólise ácida são encontrados na literatura (TEIXEIRA et al, 2010; CORRÊA et al., 2010a). As soluções comumente utilizadas são soluções aquosas de ácido sulfúrico (60% m/m), ácido clorídrico (36,5% m/m), e mistura de ambos. A análise dos resultados mostra que as reações com ácido sulfúrico promovem a incorporação de grupos sulfato através de reações de esterificação que ocorrem paralelamente à hidrólise da celulose. O teor de sulfato aumenta de acordo com a quantidade de ácido sulfúrico utilizado. Dessa forma, as amostras resultantes da extração com ácido clorídrico não contém grupos superficiais incorporados.

O interesse pela presença destes grupos na superfície da celulose depende da aplicação aos quais os whiskers de celulose se destinam. Na ausência dos componentes não-celulósicos das fibras vegetais, a celulose tende a aglomerar-se, restabelecendo ligações de hidrogênio entre si. Whiskers de celulose que contém grupos sulfato incorporados tendem a repelir-se por possuírem cargas eletrostáticas negativas. No entanto, apresentam menor estabilidade térmica do que os whiskers provenientes de extração com ácido clorídrico. Quando estes whiskers são submetidos a procedimentos com temperaturas relativamente elevadas (em torno de 150°C), a termodegradação das nanoestruturas de celulose é antecipada (ROMAN & WINTER, 2004).

Neste trabalho, buscou-se a aplicação dos whiskers de celulose provenientes de fibras de algodão como fase reforço em nanocompósitos poliméricos (PEBD/ Whiskers de celulose). Visto esta finalidade, é importante evitar a aglomeração dos whiskers de celulose e encontrar condições que os mantenham

estáveis termicamente frente às temperaturas de processamento (superiores a 150°C).

## 2.2 - PEBD (Polietileno de baixa densidade)

Polímeros resultantes de reações de polimerização a partir de alcenos são chamados poliolefinas (SPERLING, 2006). Os polietilenos são poliolefinas resultantes da polimerização de moléculas do gás etileno. Sua polimerização é realizada com catálise e com condições de temperatura e pressão específicas (MUNARO, 2007).

As moléculas formadas podem ser lineares ou ramificadas, e a quantidade e comprimento dessas ramificações influenciam nas propriedades dos materiais produzidos. A Figura 2.8 mostra duas das possíveis estruturas formadas para o polímero polietileno: o Polietileno de Alta Densidade (PEAD), formado apenas por cadeias lineares, e o Polietileno de Baixa Densidade (PEBD), formados por cadeias ramificadas. Cadeias lineares realizam mais interações de Van der Waals entre si do que cadeias ramificadas, resultando em materiais de elevadas cristalinidade e densidade. A existência de ramificações longas no PEBD, por exemplo, aumentam a resistência ao impacto, diminuem a densidade, e facilitam o processamento (COUTINHO et al., 2003). Além destes dois tipos, de acordo com as técnicas empregadas para sua produção, cinco tipos de polietileno são conhecidos: o polietileno de baixa densidade (PEBD), o polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD), o polietileno linear de baixa densidade (PELBD), o polietileno de alta densidade (PEAD), e o polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM).

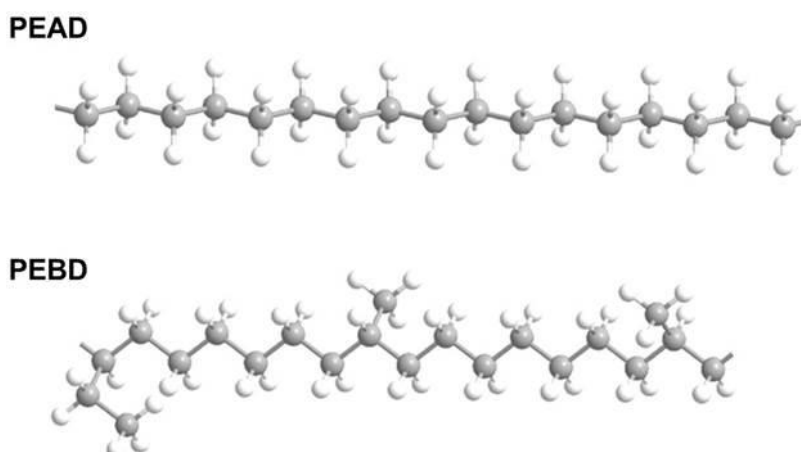


FIGURA 2.8 - Estrutura formada por dois tipos diferentes de polietileno: PEAD e PEBD (adaptada de SINFRÔNIO, 2006)

O PEBD é o termoplástico de maior demanda industrial no Brasil e no mundo. São materiais atóxicos e inertes à maioria dos produtos químicos, por isso são comumente aplicados como embalagens, inclusive de produtos farmacêuticos e alimentícios. Estudos visando o desenvolvimento de novos materiais incluem os polietilenos, visto seu baixo custo e disponibilidade. Muitos destes trabalhos associam celulose e PEBD, explorando a compatibilidade entre ambos e, portanto, a possibilidade de obter materiais com maior reforço (WANG & SAIN, 2007; MUNARO, 2007; BRITO et al., 2008; REDIGHIERI & COSTA, 2008; MENEZES et al., 2009; MIRANDA & CARVALHO, 2011).

### **2.3 - Nanocompósitos poliméricos**

Materiais compósitos são constituídos por uma matriz e uma fase dispersa. Em compósitos poliméricos, as matrizes podem ser termorrígidas ou termoplásticas, e as fases dispersas são materiais associados à matriz para lhe fornecer ou complementar uma determinada propriedade. Partículas de cerâmica fornecem superior resistência à temperatura, enquanto partículas de metal têm sido aplicadas a fim de oferecer à matriz condutividade de energia. Partículas em formato de fibras são capazes de reforçar as matrizes (SHACKELFORD, 1992). O reforço fornecido a um compósito polimérico pode ocorrer devido a restrição da mobilidade das moléculas do polímero em interface com a carga, uma vez que exista compatibilidade entre estes componentes (BRITO et al., 2008).

Quando ao menos uma das dimensões da fase dispersa encontra-se na escala nanométrica, são confeccionados nanocompósitos. Dessa forma, com a aplicação de whiskers de celulose em matrizes poliméricas espera-se fornecer maior superfície de contato entre reforço e polímero. Segundo Bahar e colaboradores (2012) o diferencial oferecido pelo uso de celulose em escala nanométrica como agente de reforço em materiais compósitos consiste na maior área superficial oferecida, permitindo que mais interações sejam estabelecidas. Por este motivo, a aglomeração dos whiskers deve ser evitada.

Uma maneira utilizada para incorporar os whiskers de celulose mantendo-os dispersos é a incorporação em matrizes poliméricas polares (DUFRESNE et al., 1997; BHATNAGAR & SAIN, 2005; ALLOIN et al., 2011). Estudos recentes têm mostrado a possibilidade de incorporação dos whiskers de

celulose em matrizes poliméricas por meio de extrusão (GOFFIN et al., 2011; CAMPOS et al., 2012, CORRÊA et al., 2014).

### **2.3.1 - Nanocompósitos: poliolefinas e whiskers de celulose**

A produção de nanocompósitos poliméricos a partir de matrizes poliolefínicas e estruturas celulósicas é dificultada pela grande diferença de polaridade entre ambas as fases. Com o intuito de ampliar as possibilidades de aplicação de nanocelulose em compósitos poliméricos, a busca por estratégias de compatibilização tem sido o desafio de pesquisas recentes. São encontrados trabalhos envolvendo o uso de agentes compatibilizantes e copolímeros (WANG & SAIN, 2007; LEE et al., 2010; SANTOS et al., 2010; BECKER et al., 2011; BAHAR et al., 2012) ou modificação química da celulose (BELGACEM & GANDINI, 2005; D'ALMEIDA et al., 2005; YUAN et al., 2006; IFUKU et al., 2007; MELO, 2007; HASANI et al., 2008; LU et al., 2008; PASQUINI et al., 2008; STENSTAD et al., 2008; BRAUN & DORGAN, 2009; MACEDO, 2009; MENEZES et al., 2009; ROY et al., 2009; BILLY et al., 2010; GOLDMANN et al., 2011; LIN et al., 2011; LOPES et al., 2011; RODIONOVA et al., 2011).

O principal compatibilizante utilizado é anidrido maleico, ou a aplicação de polímeros graftizados com anidrido maleico visando compatibilização com a carga hidrofílica. Bahar e colaboradores (2012) utilizaram uma mistura de polipropileno (PP) graftizado com anidrido maleico (PPMA) para formulação de nanocompósitos com whiskers de celulose sem modificação química superficial. Os polímeros e os whiskers (5, 10 e 15% em massa) foram dispersos em tolueno com auxílio de sonificação. Após evaporação do solvente, os materiais foram prensados e filmes foram obtidos. Os autores relatam dispersão dos whiskers na matriz polimérica, embora tenha sido detectada certa aglomeração; a dispersão foi atribuída ao uso de sonificação e do copolímero PPMA. A adesão da nanocarga à matriz resultou em nanocompósitos mais resistentes, em relação ao PP puro.

Reações químicas capazes de promover a modificação química da celulose são amplamente estudadas, também como estratégia de compatibilização. Modificações químicas controladas promovem reações das hidroxilas das moléculas superficiais de estruturas celulósicas. As hidroxilas das posições 2 e 3 (C2 e C3) compõem alcoóis secundários, enquanto o grupo hidroxila na posição 6 (C6) atua como um álcool primário. Dessa forma, verifica-se, em reações de esterificação, que

a reatividade relativa dos grupos hidroxilas pode ser expressa da seguinte forma: OH-C6 >> OH-C2 > OH-C3 (ROY et al., 2009). As reações com a celulose geralmente ocorrem em condições heterogêneas, compondo uma suspensão num meio reacional líquido.

Uma proposta bastante encontrada na literatura consiste na reação das hidroxilas da celulose e compostos carbonílicos, com catálise ácida. Compostos carbonílicos, como ácidos carboxílicos e seus derivados, reagem por meio de adições nucleofílicas, através de um mecanismo de adição-eliminação, encerrando-se com um produto substituído (SOLOMONS & FRYHLE, 2002). As hidroxilas da celulose permitem a ocorrência destas reações, onde suas hidroxilas atuam como nucleófilos. Na Figura 2.9 encontra-se o mecanismo proposto para modificação da celulose através da reação de esterificação com ácido acético e catalisada por ácido sulfúrico.

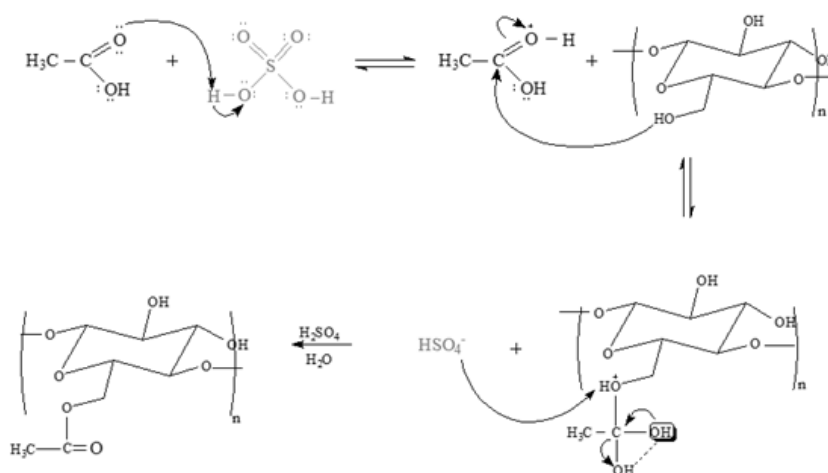


FIGURA 2.9 - Mecanismo proposto para reação de ácido acético e celulose, segundo reação de esterificação.

A acetilação de celulose por meio de reações com ácido acético e ácido sulfúrico, ou também com anidrido acético é muito empregada em estudos de modificação de fibras e nanofibras de celulose (D'ALMEIDA et al., 2005; LOPES et al., 2011, CRUZ et al., 2011; CERQUEIRA et al., 2010, LIN et al., 2011). Os anidridos de ácidos carboxílicos são muito reativos e, por esse motivo são empregados no preparo de ésteres. Outros tipos de anidridos também podem promover a formação de ésteres de celulose, entretanto, anidridos com mais de 4 átomos de carbono compõem moléculas cíclicas, como é o caso do anidrido

maleico. A produção de ésteres de celulose a partir de esterificação com anidrido maleico é proposta na Figura 2.10 (MACEDO, 2009).

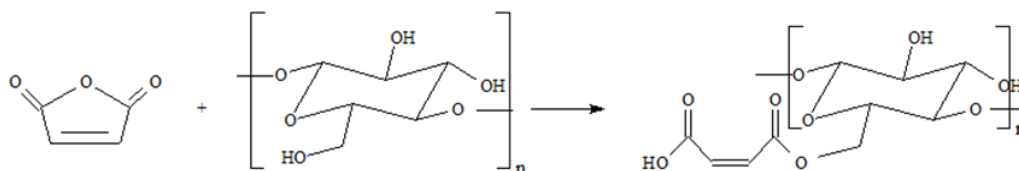


FIGURA 2.10 - Reação de esterificação entre anidrido maleico e celulose

PASQUINI e colaboradores (2008) realizaram modificação superficial de fibras vegetais através de reações de esterificação com cloretos de acila. As fibras vegetais modificadas foram incorporadas como agente de reforço em PEBD, com teores de fibra que variaram de 0 a 30% em massa. As micrografias apresentadas revelaram dispersão da fibra modificada na matriz de PEBD, além de interações fortes o suficiente para manter a fibra aderida à matriz após a fratura. O estudo das propriedades mecânicas dos compósitos revelou valores de tensão máxima inferiores ao polímero puro, o que foi explicado pelos autores como sendo resultado do estabelecimento de interações entre matriz e carga. O teor de fibra no material influenciou nas propriedades mecânicas, de modo a diminuir a deformação máxima à medida que se aumentou a quantidade de carga.

Estudo semelhante foi realizado por MENEZES e colaboradores (2009), os quais estudaram a incorporação de whiskers de celulose modificados com cloretos de acila em PEBD. Os teores de nanocarga variaram de 0 a 15% em massa. A incorporação foi feita via extrusão e, então, os nanocompósitos foram termoprensados, compondo filmes planos. A dispersão dos whiskers na matriz polimérica é discutida sem auxílio de análise morfológica por micrografias. As propriedades mecânicas dos nanocompósitos em relação ao polímero puro revelou aumento na resistência à tração e diminuição da deformação máxima.



### **3 - OBJETIVO**

O objetivo principal deste trabalho foi o estudo da incorporação de whiskers de celulose em nanocompósitos PEBD/Whiskers de algodão. Para isso, foram primeiramente estudados métodos de obtenção de nanoestruturas celulósicas com estabilidade térmica superior às temperaturas de processamento do polietileno de baixa densidade (PEBD) e com baixa tendência à aglomeração. Com o objetivo de compatibilizar as nanoestruturas e o polímero, foram estudadas reações de modificação química dos whiskers de algodão via reações de esterificação, além do preparo de um nanocompósito envolvendo o copolímero poli [etileno(co-acetato de vinila)] (EVA). A incorporação dos whiskers modificados superficialmente foi realizada por extrusão.

#### **4 - MATERIAIS**

Foram utilizadas fibras de algodão comercial (fabricante Apolo – 100% algodão). Os reagentes empregados na extração de whiskers de algodão foram ácido sulfúrico e ácido clorídrico (fabricante Synth) e no processo de diálise foram utilizadas membranas de acetato de celulose (fabricante Sigma-Aldrich D9402 - – 76 mm de largura). Para produção do nanocompósito de EVA foi utilizado óleo mineral comercial (petrolato químico Nujol – fabricante Mantecorp) e o copolímero poli [etileno(co-acetato de vinila)] EVA UE – 1825 (fabricante Quattor), com teor de acetato de vinila de 18% (m/m). (ficha técnica disponível em [http://www.sasil.com.br/br/hp/upload/Sasil\\_Contratipos\\_EVA.pdf](http://www.sasil.com.br/br/hp/upload/Sasil_Contratipos_EVA.pdf) acesso em março/2014), Nas reações químicas de modificação superficial de celulose foram utilizados ácido acético glacial (99,7% - fabricante Synth), ácido propiônico (99,5% - fabricante Cromoline) e anidrido maleico (fabricante Sigma-Aldrich). Para produção dos nanocompósitos PEBD / whiskers de celulose foi utilizado o PEBD BC818 (fabricante Braskem, ficha técnica disponível em disponível em <http://www.activas.com.br/fichas/PEBD/braskem/bc818.pdf> acesso em jan/2014).

#### **5 - MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS**

As metodologias utilizadas neste trabalho foram realizadas segundo o fluxograma apresentado na Figura 5.1.

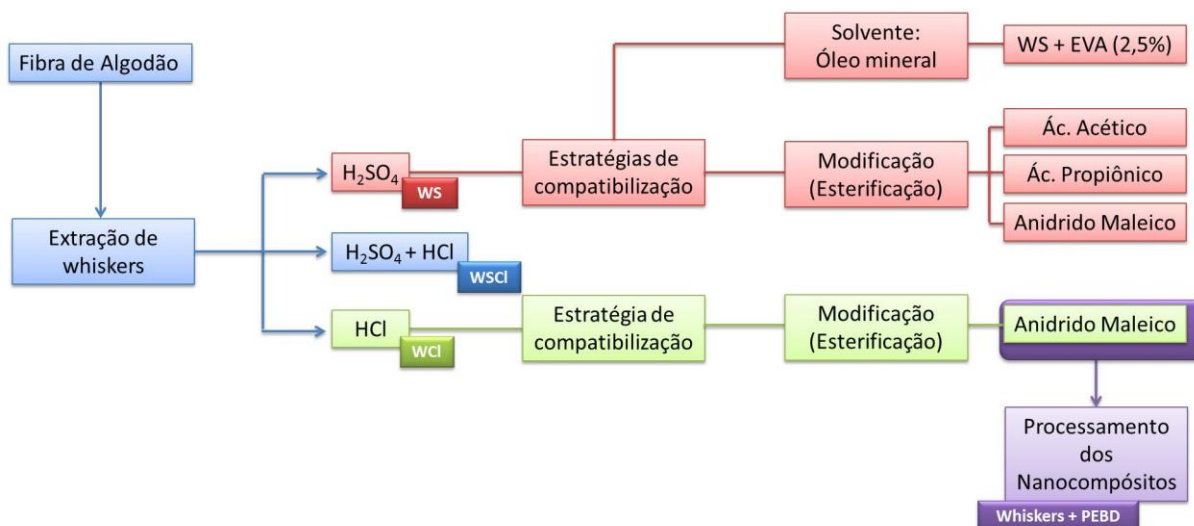


FIGURA 5.1- Fluxograma que descreve a sequencia de estudos realizados.

Primeiramente realizou-se estudo de extração dos whiskers de celulose a partir da fibra de algodão, e as condições reacionais foram determinadas após variação da natureza do ácido reagente (a 45°C e 75 minutos, com HCl – amostra WCI, ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – amostra WS, ou mistura de ambos na proporção 1:1 – amostra WSCI). Em seguida, os whiskers obtidos após hidrólise com ácido sulfúrico (WS) foram aplicados no estudo de duas diferentes estratégias que visaram a compatibilização dos whiskers de celulose e o polietileno de baixa densidade (PEBD). A primeira estratégia envolveu a aplicação dos whiskers WS em uma solução polimérica do copolímero EVA em óleo mineral, compondo um nanocompósito EVA/WS. A segunda estratégia foi o estudo de modificação química superficial com reações de esterificação entre as hidroxilas da superfície dos whiskers e compostos orgânicos (ácido acético, ácido propiônico e anidrido maleico). Os whiskers obtidos após hidrólise com ácido clorídrico (WCI) também foram submetidos à modificação química superficial por reações de esterificação com anidrido maleico. Após as caracterizações dos materiais obtidos nos estudos de compatibilização, os whiskers WCI modificados com anidrido maleico foram incorporados ao PEBD. Para efeito de estudo, os whiskers WCI sem modificação química também foram incorporados ao PEBD, compondo os nanocompósitos PEBD/WCI.

## 5.1 -- Extração dos whiskers de celulose

A extração dos whiskers de celulose ocorreu via tratamento químico-mecânico com hidrólise ácida de fibras de algodão comercial moídas em moinho de facas (30 mesh). A metodologia e condições reacionais aplicadas foram baseadas nos estudos de Teixeira et al. (2010 e 2011b). A hidrólise de 5,00g de fibra de algodão ocorreu empregando-se 100 mL de solução de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  60% (v/v)), clorídrico ( $\text{HCl}$  1 mol.L<sup>-1</sup>), ou uma mistura de ambos na proporção ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  /  $\text{HCl}$ ) 1:1. O meio reacional permaneceu sob temperatura constante de 45°C durante 75 minutos, sob constante e vigorosa agitação (aproximadamente 3500 rpm). A Figura 5.1 ilustra o sistema utilizado para extração dos whiskers.

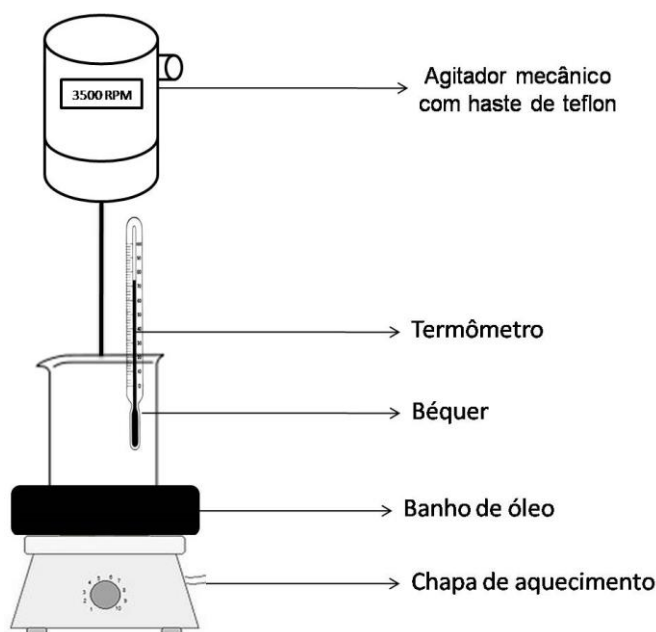


FIGURA 5.2 – Sistema utilizado para tratamento químico-mecânico de extração de whiskers de celulose

Encerrado o tempo reacional, foram adicionados 500 mL de água deionizada gelada. A suspensão aquosa resultante foi submetida a uma etapa de centrifugação (10.000 rpm durante 10 minutos). O material decantado foi redisperso em 500 mL de água destilada em temperatura ambiente. Esta suspensão foi colocada em diálise em água corrente até atingir-se a neutralidade ( $\text{pH} = 7$ ). Em seguida, a suspensão foi ultrassonicada (ultrassom de ponteira BRANSON 450) operando a 50% da amplitude máxima, durante 5 minutos. Após este procedimento, as amostras foram congeladas e liofilizadas. As amostras de whiskers obtidos com

ácido sulfúrico, ácido clorídrico e mistura de ácido sulfúrico e ácido clorídrico foram nomeadas de WS, WCl e WSCI, respectivamente.

## **5.2 - Preparo de nanocompósito de copolímero EVA e whiskers de algodão (EVA/WS)**

Uma massa de 40 g de EVA em peletes foi solubilizada em óleo mineral comercial a 100°C sob constante agitação, durante 30 minutos. Em seguida, 1,0 g de whiskers de algodão extraídos por hidrólise ácida com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (amostra WS) foram dispersos nesta solução polimérica (massa capaz de dispersar-se no óleo mineral sem aglomerações visíveis). A mistura foi filtrada sob vácuo e lavada com acetato de etila para remoção do óleo mineral. As amostras estudadas foram nomeadas EVAp, referindo-se a amostra de EVA puro em pelete, EVAs, para o EVA solubilizado sem incorporação de WS, e EVA/WS para o nanocompósito obtido após a incorporação de 2,5% dos whiskers WS.

## **5.3 - Modificação química superficial de whiskers de celulose**

### **5.3.1 - Esterificação com ácido acético ou ácido propiônico**

As metodologias utilizadas para esterificação com ácidos carboxílicos foram adaptadas de Cerqueira et al. (2010). A uma massa de 10,0 g dos whiskers de algodão liofilizados (amostra WS) foram adicionados em 100 mL de ácido carboxílico (ácido acético ou ácido propiônico). O meio reacional foi acidificado com 0,5 mL de ácido sulfúrico 60%. A mistura reacional foi mantida em refluxo durante 30 minutos e, após ser resfriada, a solução foi centrifugada com sucessivas lavagens com água destilada até a neutralidade (pH = 7). Em seguida, as suspensões aquosas obtidas contendo os whiskers modificados foram liofilizados. Os whiskers obtidos foram denominados WSAc e WSProp, para esterificação com ácido acético ou ácido propiônico, respectivamente.

### **5.3.2 - Esterificação com anidrido maleico**

As metodologias utilizadas para esterificação com anidrido maleico foram adaptadas de MACEDO (2009). O primeiro experimento foi realizado utilizando-se uma mistura de 20 mL da suspensão aquosa (0,5% m/m) de whiskers de algodão (amostra WS) e 20,0 g de anidrido maleico fundido (60°C) (resultando na amostra WSMal.aq). Os demais experimentos foram realizados utilizando-se uma

mistura dos whiskers de algodão liofilizados (amostra WS) e anidrido maleico fundido. Os tempos de reação foram de 60 minutos (amostra WSMal.60), 20 minutos (amostra WSMal.20), e 3 minutos, em ultrassom de ponteira, operando a 50% da amplitude máxima (amostra WSMal.3). As misturas reacionais foram centrifugadas com sucessivas lavagens com água destilada até a neutralidade (pH = 7). Em seguida, as suspensões aquosas obtidas contendo os whiskers modificados foram liofilizados.

As amostras de whiskers de algodão WCI também foram modificadas segundo reação com anidrido maleico. Uma massa de 5,0 g de whiskers WCI foram adicionadas a 10,0 g de anidrido maleico fundido (60°C). O meio reacional foi acidificado com 0,5 mL de ácido clorídrico (36,5 %). A reação foi realizada em ultrassom de ponteira, operando a 50% da amplitude máxima, durante 3 minutos (amostra WCIMal). A mistura reacional foi centrifugada com sucessivas lavagens com água destilada até a neutralidade (pH = 7). Em seguida, os whiskers modificados foram liofilizados.

#### **5.4 -Preparo dos nanocompósitos PEBD/Whiskers de algodão**

Os whiskers WCI modificados por esterificação com anidrido maleico (WCIMal) foram obtidos em larga escala e utilizados para o preparo de nanocompósitos PEBD/1WCIMal e PEBD/3WCIMal, com formulações de 1% e 3% em peso de nanocarga, respectivamente. Com a finalidade de comparar os efeitos de incorporação das diferentes nanocargas também foram preparados os nanocompósitos com whiskers sem modificação superficial - PEBD/1WCI e PEBD/3WCI, com formulações de 1% e 3% de nanocarga, respectivamente.

Os nanocompósitos foram obtidos por processamento em extrusora dupla rosca co-rotante (COPERION LTDA, SP, Brasil), com seis zonas de aquecimento: 130, 140, 145, 145, 150 e 150°C e rotação de 300 rpm. Foi realizada uma mistura prévia dos componentes, em sacos de polietileno, antes da alimentação da extrusora, nas seguintes proporções: 99% de PEBD e 1% de whiskers com ou sem modificação (m/m), resultando nos nanocompósitos PEBD/1WCIMal e PEBD/1WCI, respectivamente; e 97% de PEBD e 3% de whiskers com ou sem modificação (m/m), resultando nos nanocompósitos PEBD/3WCIMal e PEBD/3WCI, respectivamente. Após a obtenção dos peletes, filmes dos nanocompósitos foram obtidos em extrusora monorosca (AX Plásticos, Brasil) com matriz para filmes

planos, com rotação de 100 rpm e temperaturas de 140, 160 e 170°C. Todas as formulações foram processadas sob estas mesmas condições.

## **5.5 - Caracterizações das amostras**

### **5.5.1 - Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A morfologia da fibra de algodão (moída) e da superfície dos filmes e de sua superfície de fratura para o PEBD e para os nanocompósitos foi investigada utilizando-se um microscópio da marca JEOL (JSM-6510). Uma pequena quantidade de algodão moído foi misturada com água, sob agitação, e gotejada sobre fita de carbono dupla-face fixada ao porta-amostras, e seca em dessacador. Os filmes de PEBD foram fraturados após congelamento em nitrogênio líquido, e fixados no porta amostras do equipamento (“stubs”) com auxílio de fita de carbono dupla-face. As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro (90s/40 mA).

### **5.5.2 - Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG)**

As morfologias das superfícies de fratura dos corpos de prova de EVAp, EVAs e EVA/WS foram investigadas utilizando-se um microscópio PHILLIPS-XL30 FEG. Os materiais foram fraturados após congelamento em nitrogênio líquido e fixados no porta-amostras do equipamento (“stubs”) com o auxílio de fita de carbono dupla-face. As amostras foram recobertas com uma fina camada de carbono (10 pulsos a 2,5 A).

### **5.5.3 - Análise morfológica dos whiskers de algodão por microscopia eletrônica de transmissão (MET)**

Suspensões aquosas (0,05% m/m) das diferentes amostras de whiskers de celulose foram preparadas após sob sonificação (3 minutos) e coradas com solução 1,5% de acetato de uranila. Uma gota desta suspensão foi colocada sobre suportes ultrafinos (“grides”) de cobre (400 mesh, Ted Pella - № 01822) e deixada secar em dessecador por 24 horas. As análises foram realizadas em equipamento Tecnai™ G2 F20 no modo STEM, em campo escuro. As dimensões dos whiskers foram medidos utilizando o software Image Pró-plus, e no mínimo 50 medidas foram obtidas para diâmetro e comprimento.

#### **5.5.4 - Estudo da composição química por espectroscopia de absorção na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

Amostras de fibra e whiskers de algodão foram maceradas em KBr (1% m/m) e prensadas para obtenção de pastilhas. Os materiais EVAp, EVAs, EVA/WS, PEBD e nanocompósitos, foram analisados sob a forma de filmes. Os espectros de FTIR foram obtidos por espectrômetro Perkin Elmer FT-IR, modelo Paragon 1000 no intervalo de frequência entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$  com uma resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ . Foram realizados de 16 a 32 varreduras.

#### **5.5.5 - Estudo de cargas superficiais por Potencial Zeta ( $\zeta$ )**

A presença de cargas superficiais foi estimada via análise do potencial zeta a partir de alíquotas das suspensões aquosas dos whiskers com e sem modificação superficial, cujas concentrações foram iguais a 0,01% (m/m). Estas foram medidas utilizando-se um equipamento Malverne 3000 Zetasizer NanoZS, (Malverne Instruments, UK). Três medidas de cada suspensão foram realizadas.

#### **5.5.6 - Determinação de grupos sulfato por espectroscopia de energia dispersiva (EDS)**

As amostras de whiskers sem modificação química e dos modificados foram realizadas com o intuito de verificar-se a presença enxofre, revelando a presença de grupos sulfato incorporados à superfície da celulose. As medidas foram realizadas em um equipamento Thermo Scientific, modelo 6742A.

#### **5.5.7 - Determinação dos índices de cristalinidade por difração de raios-X**

O índice de cristalinidade da fibra e dos whiskers de algodão foram investigados através da técnica de difração de raios-X. Os difratogramas de raios-X foram obtidos a temperatura ambiente e no intervalo de ângulos  $2\theta$  variando de 5 a 40°. O aparelho utilizado foi um difratômetro Lab X XDR-6000 Shimadzu a uma velocidade de 2°  $\text{min}^{-1}$  operando a uma potência de 30 KV e 30 mA e radiação de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). O índice de cristalinidade ( $I_c$ ) da fibra e das whiskers foram calculados utilizando-se a equação:



$$I_c (\%) = 1 - \frac{I_1}{I_2} \times 100$$

onde  $I_1$  corresponde à altura referente à fase amorfa ( $2\theta \sim 18^\circ$ ) e  $I_2$  corresponde à altura referente à fase cristalina ( $2\theta \sim 22,6^\circ$ ) em relação à linha base

### **5.5.8 - Avaliação da estabilidade térmica por termogravimetria (TG)**

Informações sobre a termodegradação da fibra e dos whiskers de algodão foram investigados através da termogravimetria, utilizando-se um equipamento da TGA Q500 (TA Instruments) nas seguintes condições: atmosfera na balança: nitrogênio a  $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ; atmosfera no forno: ar sintético; vazão  $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ; razão de aquecimento:  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ; intervalo de temperatura:  $25^\circ\text{C}$  a  $600^\circ\text{C}$  e porta amostra de platina.

### **5.5.9 - Estudo dos eventos térmicos por calorimetria exploratória diferencial (DSC)**

Os eventos térmicos para as amostras EVAp, EVAs e EVAWS foram analisadas através da técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC). As medidas foram realizadas em um equipamento da TA Instruments, modelo DSC Q-100. Os ensaios foram realizados em atmosfera de nitrogênio ( $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ). As amostras foram aquecidas de  $0$  à  $150^\circ\text{C}$ , a uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , foram mantidas nesta temperatura por  $3 \text{ min}$  e, em seguida, resfriadas até  $0^\circ\text{C}$  nesta mesma taxa.

Para o cálculo do grau de cristalinidade das amostras que envolveram o uso de PEBD considerou-se a entalpia de fusão do polietileno totalmente cristalino como  $290 \text{ J/g}$  (COUTINHO et al., 2003). O cálculo foi realizado conforme a equação:

$$I_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100$$

onde  $\Delta H_m$  corresponde à entalpia de fusão da amostra e  $\Delta H_m^0$  corresponde à entalpia de fusão atribuída a polietileno totalmente cristalino (teórico).

### **5.5.10 - Estudo das propriedades mecânicas por ensaio mecânico de tração**

Os filmes poliméricos de PEBD e dos nanocompósitos foram caracterizados por ensaios mecânicos para a avaliação das propriedades da resistência mecânica sob tração. Os ensaios foram realizados em um equipamento EMIC DL3000, seguindo a norma ASTM D882-09. Os ensaios foram realizados com velocidade de  $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ , distância entre garras de 50 mm e célula de carga de 500 kgf. Os corpos de prova foram obtidos a partir de fitas de 100 x 20 mm, cortadas no sentido longitudinal e transversal dos filmes, sendo que o sentido longitudinal segue o fluxo induzido pela extrusão. As amostras foram condicionadas durante 48h a 20°C, em atmosfera com 50% de umidade relativa.

## 6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 - Caracterizações dos whiskers de algodão

#### 6.1.1 - Análise morfológica da fibra e dos whiskers de algodão

As micrografias das fibras de algodão obtidas por MEV, e dos whiskers de algodão WS, WCI e WSCI obtidas por MET, são apresentados na Figura 6.1 e 6.2, respectivamente. Os diâmetros e os comprimentos médios dos whiskers foram calculados com o auxílio do programa Image Pro-Plus e pelo menos 50 medidas foram computadas. Estes valores encontram-se sumarizados na Tabela 6.1.

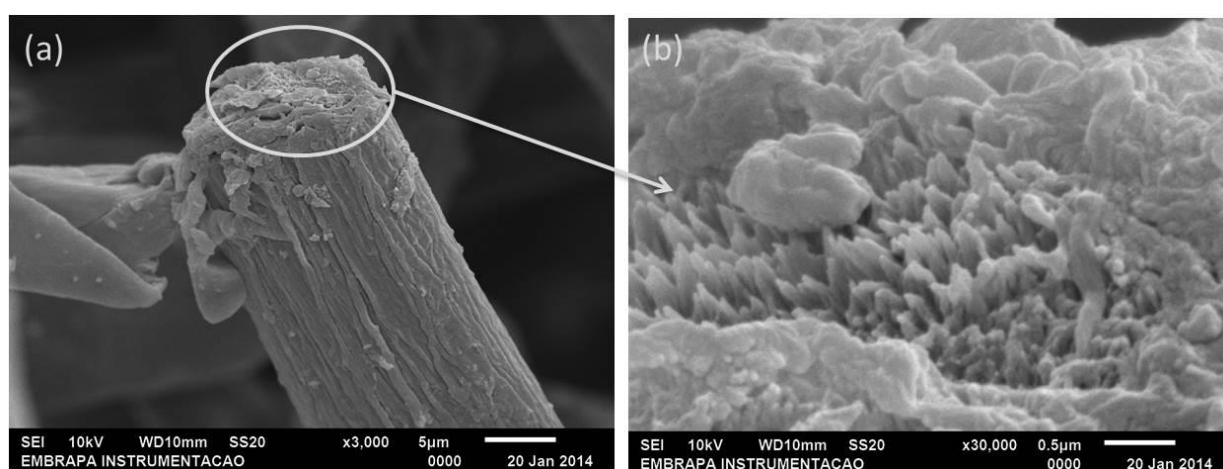


FIGURA 6.1 - Micrografia obtida por MEV de uma fibra de algodão (a). Em destaque (b) visualizam-se as microfibrilas unidas por uma matriz de lignina e hemiceluloses.

Por meio das micrografias das fibras de algodão, observáveis na Figura 6.1, verifica-se a estrutura típica de uma fibra vegetal, composta por feixes de microfibrilas celulósicas longas e finas. Na Figura 6.1 (b) observam-se as extremidades destas microfibrilas, fraturadas pela moagem. O diâmetro destas microfibrilas foi de cerca de 60 nm, uma vez que estas, por sua vez, são compostas pela união de whiskers celulósicos.

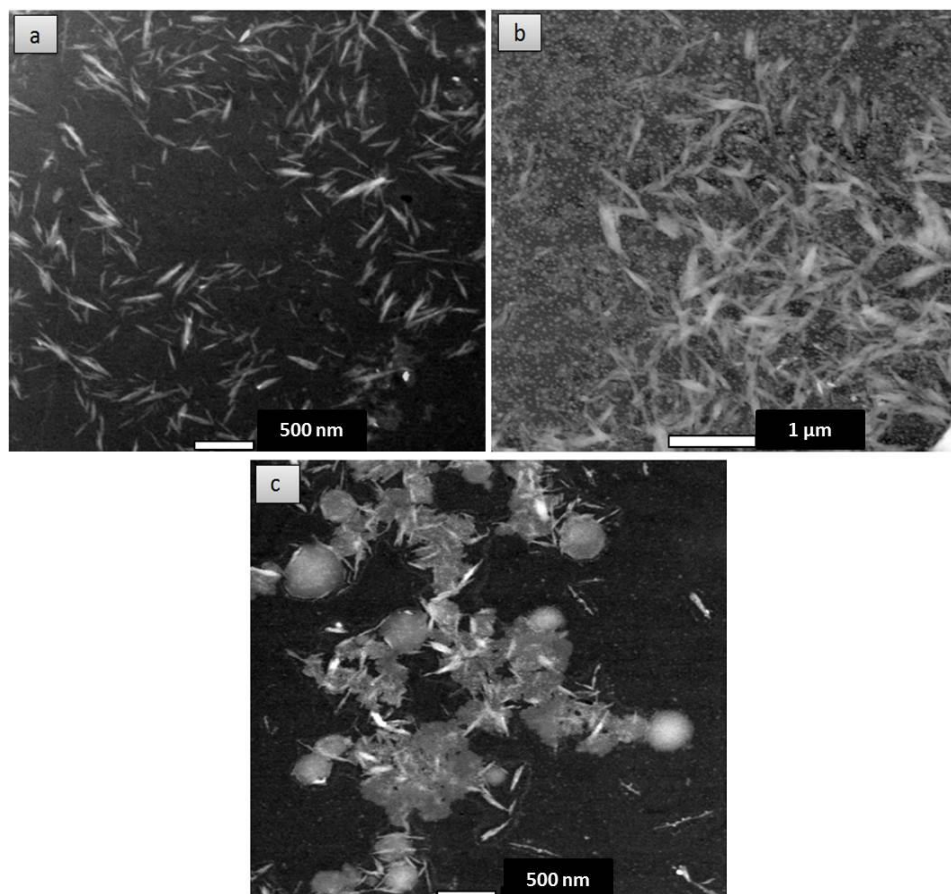


FIGURA 6.2 – Micrografias de MET dos whiskers de algodão obtidos após diferentes metodologias de extração. As amostras são (a) WS, (b) WCI e (c) WSCI

As micrografias obtidas por MET dos whiskers de algodão resultantes de hidrólise ácida com diferentes condições reacionais, são apresentadas na Figura 6.2. Estes possuem dimensões próximas entre si, como também pode ser observado na Tabela 6.1. Os valores de diâmetro próximos a 20 nm concordam com a Figura 6.1 (b), onde são visíveis estruturas desses pequenos diâmetros compondo as microfibrilas celulósicas da fibra de algodão. As estruturas observadas apresentaram o formato acicular típico de whiskers (KLEMM et al. (2005)), indicando que as condições reacionais empregadas foram capazes de remover constituintes não celulósicos e individualizar os nanocristais. Em relação aos valores médios de comprimento e diâmetro e dos erros experimentais associados a estas medidas, não são observadas variações significativas. As micrografias sugerem que o estado de agregação das nanoestruturas influenciou na mensuração das dimensões dos whiskers individualizados. Por este motivo as dimensões médias encontradas para a amostra WS foram menores em relação às das demais amostras.

TABELA 6.1 - Dimensões dos whiskers de algodão de acordo com as condições reacionais.

Amostra	L (nm)	D (nm)	L/d
WS	184 ± 32	15 ± 3	13 ± 3
WCI	246 ± 65	22 ± 8	13 ± 7
WSCI	206 ± 58	20 ± 6	11 ± 5

### 6.1.2 - Estudo da incorporação de grupos sulfato por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e dispersão dos whiskers por análise de potencial zeta ( $\zeta$ )

Suspensões aquosas (0,5% m/m) de whiskers de algodão são apresentadas na Figura 6.3. As alíquotas das suspensões foram sonificadas e deixadas em repouso durante 30 minutos. Nota-se que os whiskers WCI decantaram-se anteriormente aos demais o que ocorre pela tendência à aglomeração, devido à não incorporação de cargas superficiais durante o processo de extração com ácido clorídrico. Esta mesma tendência explica o pouco corpo de fundo formado na suspensão aquosa de whiskers WSCI, pois parte da solução foi composta por ácido sulfúrico. Não foi observada a precipitação de whiskers WS durante esse período.

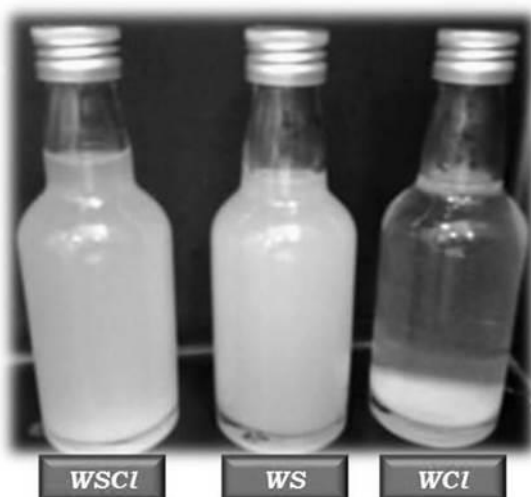


FIGURA 6.3 - Aspecto físico das suspensões aquosas de whiskers de algodão WS, WCI e WSCI após 30 minutos de repouso.

Estudos envolvendo a extração de whiskers de celulose via hidrólise ácida com ácido sulfúrico explicam que a presença de grupos sulfato na superfície da celulose através de reações de sulfatação nas hidroxilas (GARDNER et al., 2008) resultam na formação de uma camada eletrostática negativa que proporciona repulsão eletrostática entre os whiskers, dificultando a agregação destes e a sua consequente decantação (CORRÊA et al., 2010a).

Foram realizadas análises de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) visando detectar-se átomos de enxofre constituintes de grupos sulfato, possivelmente incorporados à superfície dos whiskers WS e WSCI. A Figura 6.4 mostra o espectro obtido por EDS para as amostras de whiskers de algodão obtidos por diferentes metodologias.

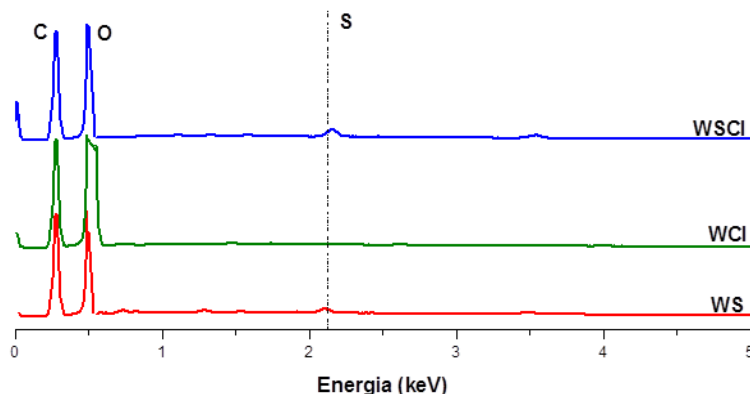


FIGURA 6.4 – Determinação da presença de enxofre nos whiskers de algodão obtidos sob diferentes condições de extração.

A análise de EDS identificou átomos de enxofre nas três amostras, de modo que, na região analisada para cada amostra, foram detectados teores (em massa) de 2,31% de enxofre para WS e 1,72% para WSCI. Verificou-se uma quantidade muito pequena de enxofre para a amostra WCI (0,06% em massa), possivelmente proveniente de impurezas. Estes dados corroboram com a literatura, no que diz respeito à ocorrência de reações de sulfatação (GARDNER et al., 2008) paralelamente à hidrólise ácida com ácido sulfúrico.

Os valores de potencial Zeta dos whiskers de algodão são apresentados no gráfico de barras da Figura 6.5. Estes resultados baseiam-se no fato de que, elevados valores de potencial zeta indicam maior capacidade de dispersão em água, enquanto baixos valores são responsáveis por menor estabilidade de suspensões aquosas (TONOLI et al., 2012). Grupos sulfato incorporados à superfície dos nanocristais de celulose através de hidrólise com ácido sulfúrico são os maiores responsáveis pela estabilidade das suspensões de whiskers de celulose (TEIXEIRA et al., 2010).

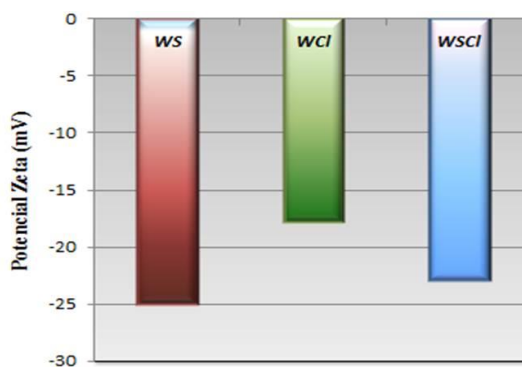


FIGURA 6.5 - Valores de potencial zeta encontrados para os whiskers obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida

Observa-se que a incorporação de cargas superficiais variou de acordo com a concentração de ácido sulfúrico utilizado para extração. Partículas carregadas com cargas eletrostáticas negativas ou positivas tendem a repelir-se, estabilizando a suspensão coloidal, como é o caso das suspensões WS e WSCI que apresentaram menores valores de potencial zeta (-24,9 mV e -22,8 mV, respectivamente). Partículas com poucas cargas superficiais, como a amostra WCI (-17,7 mV),

aglomeram-se e decantam. Esta observação concorda com a ausência de enxofre para esta amostra, segundo determinado por EDS.

### 6.1.3 - Estudo da composição química da fibra e dos whiskers de algodão por FTIR

Com a finalidade de analisar as possíveis modificações química nos whiskers de algodão após as reações de hidrólise ácida, foi utilizada a técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho, obtendo-se os espectros observados na Figura 6.6, os quais foram analisados segundo as bandas espectrais relacionadas por SILVERSTEIN et al. (1979), SUN et al. (2004) e ALEMDAR & SAIN (2008).

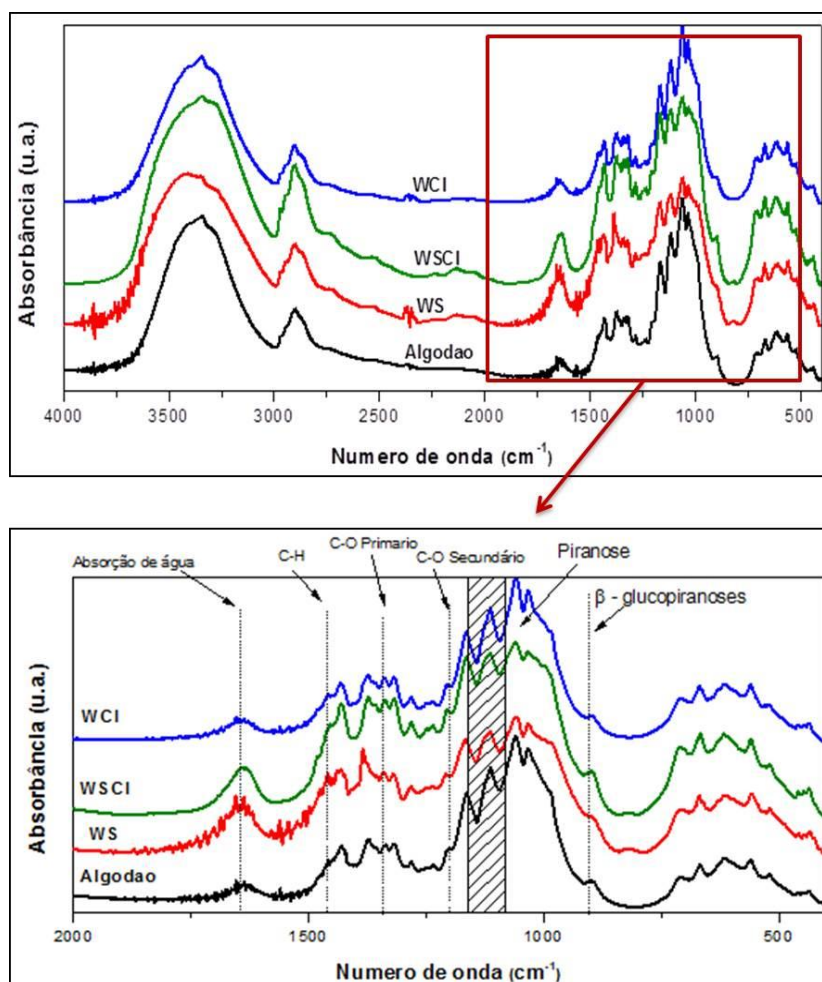


FIGURA 6.6 - Espectros de FTIR dos whiskers de algodão obtidos após diferentes condições reacionais.



Os espectros da fibra e dos whiskers de algodão foram semelhantes entre si e apresentam sobreposições de bandas espectrais características das ligações químicas constituintes da molécula de celulose. Os estiramentos referentes às ligações C-C, C-H, CH<sub>2</sub>, C-O, C-O-C e O-H e as faixas de número de onda correspondentes são apresentados na Tabela 6.2.

TABELA 6.2 – Atribuição das bandas espectrais correspondentes às ligações características da molécula de celulose

Bandas de espectrais (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição das bandas espectrais
Inferiores a 800	C-C
1450 - 1370 3000 - 2840	C-H e CH <sub>2</sub>
905	β - glucopiranosose
1170 - 1085 1270 - 1232	C-O-C (piranoses)
1420 1330	C-O (álcool primário)
1205-1124	C-O (álcool secundário)
1640	Absorção de água pela celulose
3440	O-H

No caso das amostras WS e WSCI, os possíveis picos referentes às bandas espectrais das ligações de sulfatos orgânicos ( 1415 – 1380 cm<sup>-1</sup> e 1200 – 1185 cm<sup>-1</sup>) não puderam ser detectadas, uma vez que as bandas das demais ligações da celulose sobrepõem-se a estes valores de número de onda.

#### 6.1.4 - Determinação dos índices de cristalinidade da fibra e dos whiskers de algodão por DRX

Os difratogramas de raios-X das amostras de fibra e whiskers de algodão podem ser observados na Figura 6.7. Os picos foram analisados segundo estudo de perfis cristalográficos de celulose realizado por KLEMM et al. (2005). Estes apresentam picos em  $2\theta = 15^\circ$ ,  $17^\circ$ ,  $22,6^\circ$  e  $34,7^\circ$ , mostrando que o perfil de celulose tipo I (celulose nativa) foi mantido.

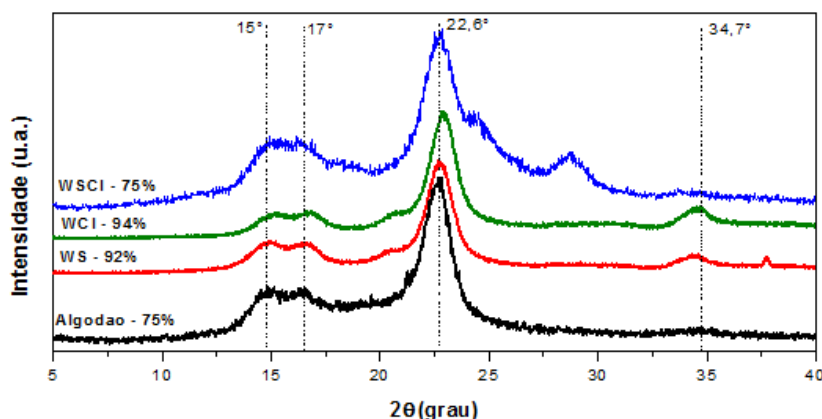


FIGURA 6.7 - Difratoigramas de raios-X da fibra e dos whiskers de algodão obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida

O perfil cristalográfico da fibra de algodão reflete a heterogeneidade de cristais, além de maior halo amorfo referentes à fase amorfa da estrutura polimérica da celulose. Os valores de índice de cristalinidade dos whiskers foram altos e similares entre si, característicos deste tipo de estrutura (SHACKELFORD, 1992). Em relação à fibra, foram determinados superiores valores de índice de cristalinidade para os whiskers. Isso é um indicativo da eficiência do processo de extração via hidrólise ácida, o qual digeriu a fase amorfa. Os perfis dos whiskers foram semelhantes entre si, com um pico bem definido em aproximadamente 22,6°.

### 6.1.5 - Avaliação da estabilidade térmica da fibra e dos whiskers de algodão por TG

A Figura 6.8 ilustra os perfis de termodegradação da fibra e dos whiskers de algodão. As temperaturas iniciais de degradação termooxidativa ( $T_{onset}$ ), teor de umidade e o teor de cinzas são apresentados na Tabela 6.2. Estudos termogravimétricos relatam a complexidade da termodegradação da celulose, por envolver muitas reações paralelas e consecutivas (reações de despolimerização, desidratação e decomposição das unidades glicosídicas), de acordo com a estrutura da celulose e da atmosfera envolvida (CORRADINI et al., 2009; MARTINS et al., 2011).

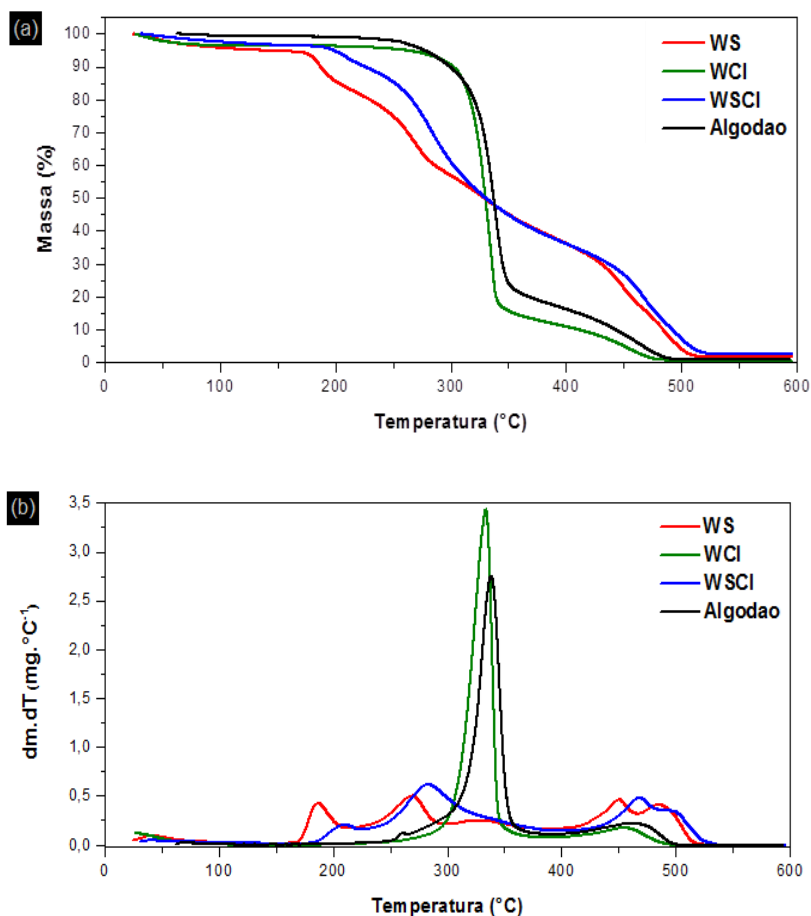


FIGURA 6.8 - Curvas (a) TG e (b) DTG para os whiskers de algodão obtidos através do emprego de diferentes ácidos na hidrólise. Atmosfera: ar sintético.

O principal evento termooxidativo da celulose na fibra de algodão é identificado como um pico principal na curva de DTG, e ocorre entre 300 – 350°C (Figura 6.8 – b). Comportamento semelhante é identificado para a amostra WCI, que por não possuir grupos sulfato, é capaz de manter o comportamento verificado para as fibras de algodão, além de manter-se estável termicamente também por volta de 300°C. Nas curvas obtidas para WS e WSCI é possível identificar vários eventos de perda de massa por volta de 250°C. Estes são relatados na literatura como resultado da termodegradação de cristais com diferentes níveis de sulfatação, de modo que as regiões com maior sulfatação degradam-se mais rapidamente (ROMAN & WINTER, 2004). Os whiskers WS iniciaram sua degradação termooxidativa em temperaturas inferiores às demais amostras, pois os grupos sulfato incorporados à superfície da celulose exercem efeito catalítico sobre as reações de degradação termooxidativa da celulose (YANG et al., 2007; ROMAN & WINTER, 2004). A amostra WSCI apresentou valores intermediários a WS e WCI, devido à menor quantidade de

grupos sulfato incorporados do que na amostra WS, e maior do que na amostra WCI.

TABELA 6.2 - Dados resultantes da interpretação das curvas de termogravimetria dos whiskers de algodão obtidos sob diferentes condições de extração

Amostra	T <sub>onset</sub> (°C)	Umidade a 100°C (%)	Cinzas a 500°C (%)
Fibra de algodão	287	0,548	0,885
WS	177	4,28	1,68
WCI	306	3,92	0,58
WSCl	224	2,42	2,24

Nota-se que as amostras de whiskers de algodão obtiveram perdas de massa de 2 a 4% referente à umidade, valores superiores aos da fibra de partida. Esta pode ser consequência do aumento da área superficial e, assim, da maior quantidade de hidroxilas disponíveis para absorver umidade.

Sendo assim, os whiskers WCI apresentaram-se mais estáveis termicamente em relação às demais amostras, embora os demais estudos tenham mostrado a tendência à aglomeração destas nanoestruturas. Por este motivo, estas amostras foram aplicadas em reações de esterificação, buscando a modificação superficial destas amostras e a dispersão dos whiskers. Embora a estabilidade térmica da amostra WS seja baixa em relação às demais, estes apresentaram menor tendência à aglomeração, e por este motivo foram incorporados em EVA, formulando-se um nanocompósito intermediário, com o intuito de promover a dispersão dos whiskers na matriz de PEBD com auxílio deste copolímero.

## 6.2 - Caracterizações do nanocompósito de EVA / Whiskers de algodão

O estudo de obtenção de whiskers de algodão via diferentes condições reacionais mostraram que whiskers de celulose obtidos após hidrólise com ácido sulfúrico (amostra WS) apresentam menor tendência à aglomeração. Com a estratégia de compatibilizar a celulose e o PEBD, foi preparado um nanocompósito com copolímero poli [etileno(co-acetato de vinila)] (EVA), por apresentar fases polares (acetato de vinila) e apolares (etilenos). A concentração de whiskers WS

utilizados foi de 2,5% (m/m), por ser uma quantidade capaz de se manter dispersa no solvente (óleo mineral).

### 6.2.1 - Análise morfológica do nanocompósito de EVA / Whiskers de algodão por MEV-FEG

A Figura 6.9 mostra as superfícies de fratura criogênica dos materiais EVAp (puro), do EVAs (solubilizado em óleo mineral), e EVAWS (nanocompósito).

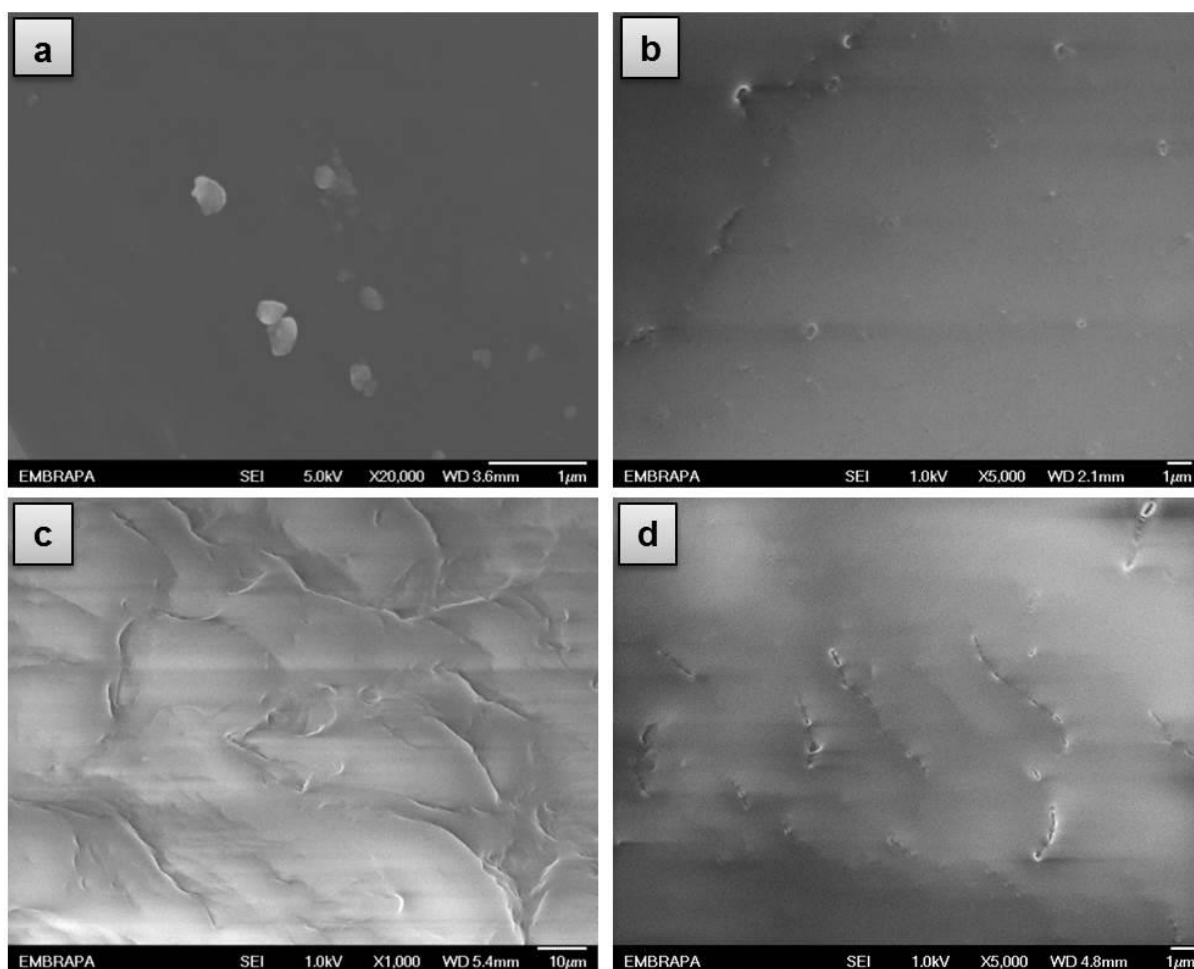


FIGURA 6.9 - Micrografias de MEV-FEG dos polímeros (a) EVAp, (b)EVAs, (c) e (d) EVAWS

Na micrografia do EVAp (Figura 6.9 (a) e (b)), pode ser observada uma superfície plana e homogênea, característica de fratura criogênica em polímeros. Entretanto, nas micrografias do EVAs e EVAWS (Figura 6.9 (c) e (d)) foi possível observar a superfície com regiões mais escuras indicando defeitos causados pela presença de óleo mineral residual, possivelmente retido entre as cadeias poliméricas do EVA. No caso da amostra EVAs, e no caso do EVAWS, o óleo mineral residual

pode estar presente entre as cadeias poliméricas e na interface WS e EVA, formando uma película de óleo mineral revestindo os WS. Na Figura 6.9 (d) também são observados filamentos com dimensões que variam entre 20 – 80  $\mu\text{m}$ . Conforme discutido anteriormente os whiskers WS apresentam comprimentos que variam entre 150 – 215 nm, dessa forma, estes filamentos evidenciam aglomeração dos whiskers, embora estes aglomerados encontrem-se bem dispersos.

### 6.2.2 - Estudo da composição química do nanocompósito de EVA e whiskers de algodão por FTIR

Na Figura 6.10 verificam-se os espectros de FTIR dos polímeros, os quais tiveram o objetivo de investigar as interações entre celulose e copolímero EVA.

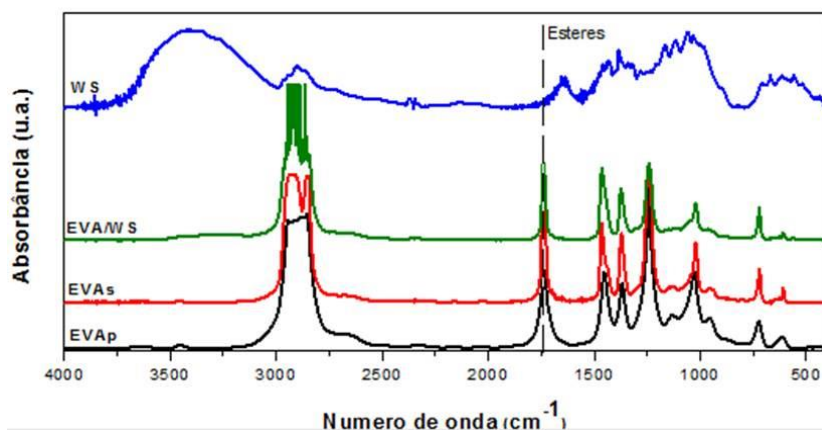


FIGURA 6.10 - Espectros de FTIR dos polímeros EVAp, EVA's, nanocompósito EVA/WS, e da nanocarga WS

Analisando-se os espectros do EVA, observamos a sobreposição de bandas espectrais de absorção referentes à grupos da face etilênica e da fase acetato. Os grupos funcionais ésteres constituintes dos monômeros de acetatos de vinila do EVA são identificados pelas bandas de absorção em torno de  $1735\text{ cm}^{-1}$ , e não são presentes na amostra WS, pois não fazem parte da composição da celulose. Com relação às bandas características das vibrações das ligações da celulose no espectro do nanocompósito EVA/WS, observa-se que as bandas mais intensas são aquelas referentes aos grupos OH, pois as demais encontram-se sobrepostas às dos estiramentos característicos do EVA. Esta sobreposição de bandas indica mistura física de EVA e celulose, pois não foram detectadas bandas que sugerem a existência de ligações químicas entre ambos.

TABELA 6.2 – Atribuição das bandas espectrais correspondentes às ligações características da molécula de celulose e do EVA

Bandas de espectrais (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição das bandas espectrais
Inferiores a 800	C-C
1450 - 1370 3000 - 2840	C-H e CH <sub>2</sub>
1170 - 1085 1270 - 1232	C-O-C (piranoses)
1420 1330	C-O (álcool primário)
1205-1124	C-O (álcool secundário)
3440	O-H
905	β - glucopiranoose
1735	Ésteres

### 6.2.3 - Avaliação da estabilidade térmica do nanocompósito de EVA/Whiskers de algodão por TG

O estudo de termogravimetria do nanocompósito EVA/WS foi realizado com o intuito de verificar estabilidade térmica deste material frente às temperaturas de processamento de PEBD. A análise dos eventos termooxidativos no EVA foi realizada baseando-se nos estudos de CORRÊA (2010b), e são apresentados na Figura 6.11.

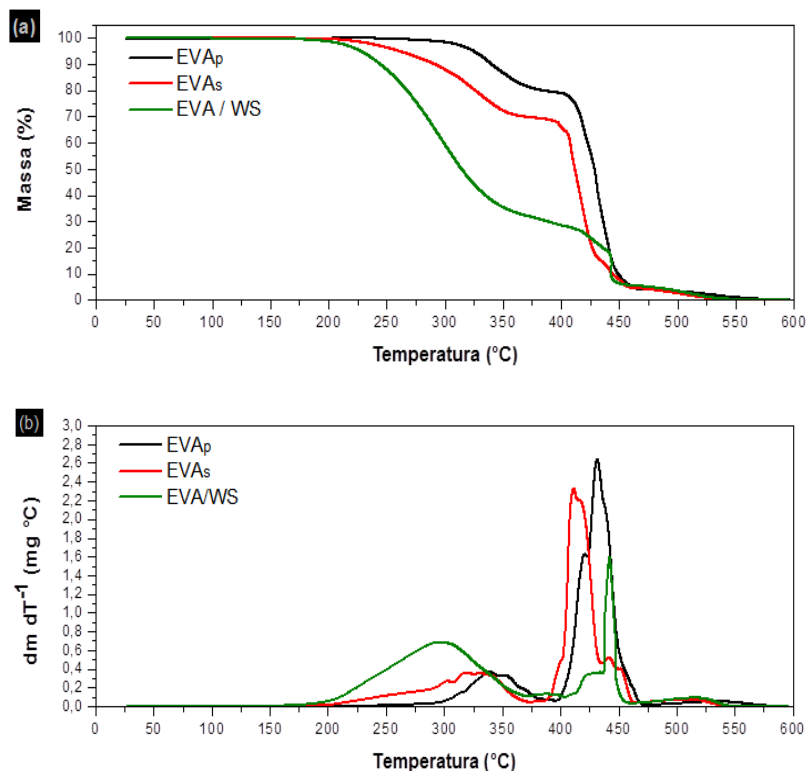


FIGURA 6.11 - Curvas (a) TG e (b) DTG para os polímeros EVA<sub>p</sub>, EVA<sub>s</sub>, nanocompósito EVA/WS. Atmosfera: ar sintético.

É possível notar que os principais eventos termodegradativos ocorrem entre 250 – 400°C, como apontado por PAOLI (2008), e estão relacionados à degradação dos grupos acetato com evaporação de ácido acético. Apenas por volta de 400°C a fase etilênica inicia sua degradação, acompanhada por reticulação e pouca produção de voláteis.

São observados os dois eventos principais característicos do copolímero EVA e em todas as amostras estes eventos ocorreram em temperaturas inferiores do que para o EVA<sub>p</sub>. Isso pode estar ocorrendo devido às moléculas de solvente aprisionadas na estrutura polimérica atuarem como plastificante (SPERLING, 2006), prejudicando o estabelecimento de interações secundárias entre as cadeias poliméricas. Por meio da análise das curvas obtidas para EVAWS verificou-se a existência de uma mistura física, uma vez que o primeiro estágio de perda de massa ocorreu em torno de 230°C, ou seja, em temperaturas inferiores ao EVA<sub>s</sub>. Neste estágio, estão sobrepostos os eventos relativos à termodegradação dos cristais com diferentes níveis de sulfatação e referente à degradação dos grupos acetato do EVA.



O segundo evento termooxidativo, referente às cadeias carbônicas constituintes do EVA ocorreu por volta de 400 - 450°C. Observa-se que uma quantidade significativa de massa foi perdida neste estágio, visto que neste copolímero, a fase etilênica apresenta-se em maior concentração do que a fase constituída por acetatos (18% de acetato de vinila). Para as amostras que contém óleo mineral retido na estrutura, em relação à EVA<sub>p</sub>, observa-se que este evento é antecipado, devido ao óleo mineral presente entre as cadeias poliméricas que constituem a fase etilênica prejudicarem a interação entre estas cadeias, o que faz com que a termooxidação desta fase ocorra em temperaturas menores.

#### 6.2.4 - Estudo dos eventos térmicos do nanocompósito de EVA / Whiskers de algodão por DSC

A Figura 6.12 mostra as curvas de DSC (6.12 (a) aquecimento e 6.12 (b) resfriamento) para o EVA puro (EVA<sub>p</sub>), EVA solubilizado em óleo mineral (EVA<sub>s</sub>), e nanocompósito EVA/WS. Os dados obtidos estão sumarizados na Tabela 6.3.

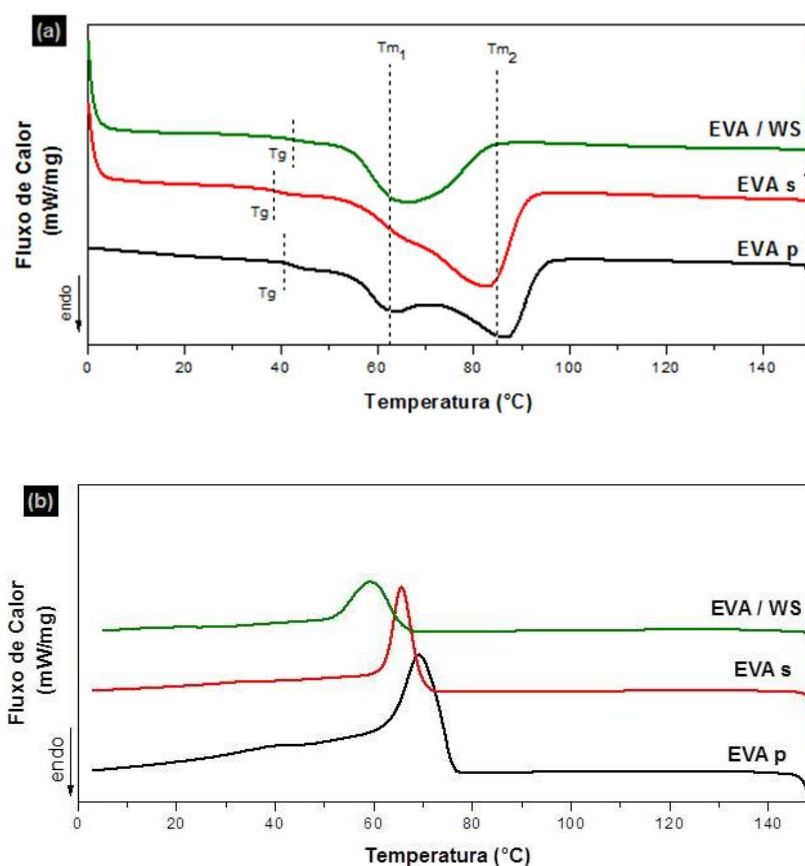


FIGURA 6.12 - Curva de (a) aquecimento e (b) resfriamento dos polímeros EVA<sub>p</sub> e EVA<sub>s</sub> e nanocompósito EVA/WS

As mudanças de linha base nas curvas de aquecimento representam a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de um material. Os valores relativos à  $T_g$  dos polímeros estudados encontram-se relatados na Tabela 6.3 e apresentam pouca variação. A diminuição da  $T_g$  do EVAs, em relação à EVAp, pode estar relacionado à presença do óleo mineral em sua estrutura, favorecendo a mobilidade das cadeias poliméricas em temperatura menores. Em contrapartida, a presença de whiskers de celulose no nanocompósito EVA/WS deslocou a  $T_g$  para temperaturas ligeiramente superiores, sugerindo interação entre a carga rígida e as cadeias poliméricas do copolímero, diminuindo a mobilidade.

TABELA 6.3 - Valores médios das temperaturas de entalpias dos eventos térmicos observados por DSC para as amostras de EVA com e sem nanocarga

Amostra	$T_g$ (°C)	$T_{m_1}$ (°C)	$T_{m_2}$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)
EVAp	40,7	62,7	86,7	64,7	69,3	48,6
EVAs	38,4	61,3	83,3	61,4	65,7	35,1
EVAWS	43,0	65,1	-	29,5	57,7	18,1

Os eventos térmicos apresentados neste estudo são referentes ao copolímero EVA, uma vez que a celulose não apresenta transições detectáveis por esta técnica. A Tabela 6.3 relata duas temperaturas de fusão ( $T_{m_1}$  e  $T_{m_2}$ ), pois, tratando-se de um copolímero, são encontradas propriedades de ambos os componentes: acetatos ( $T_{m_1}$ ), e etilenos ( $T_{m_2}$ ). O vale referente  $T_{m_1}$  para o EVAs apresenta uma alteração no formato, pois é menor e menos intenso que o do EVAp. Este fato pode estar relacionado à atuação do óleo mineral como um plastificante, o qual pode distanciar as moléculas poliméricas, dificultando sua interação e formação de cristais. Em contrapartida, comparando-se EVAs e EVAWS, verifica-se que a interação entre os whiskers ocorre principalmente com os grupos da fase acetato, devido à maior intensidade do primeiro vale de fusão. No segundo vale de fusão, o óleo mineral residual pode estar ocasionando um deslocamento para temperaturas menores que o EVAp e EVAs, sobrepondo-se ao primeiro vale de fusão. Este

deslocamento, contudo, não causou um aumento na  $Tm_2$ , visto que a presença do óleo mineral residual também pode prejudicar a formação de cristais na porção etilênica. Como consequência, o valor de  $\Delta H_m$  para EVA/WS é o menor entre as demais amostras.

O pico exotérmico na curva de resfriamento representa a recristalização do material, através do qual são encontradas informações sobre a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e a energia envolvida no processo ( $\Delta H_c$ ). Observa-se que o EVAp cristaliza-se em temperaturas superiores às demais amostras. A presença de resíduo de óleo entre as cadeias poliméricas em EVAs afetou a acomodação das moléculas, o que aumenta seu volume livre e, conseqüentemente, diminuindo sua  $T_g$ . Entretanto, este evento diminui a  $T_c$  do material, ou seja, sua recristalização ocorreu em temperaturas inferiores à do EVAp. O formato mais estreito do pico de cristalização para EVAs sugere a formação de cristais maiores e mais homogêneos.

Observa-se que EVA/WS recristaliza-se a temperaturas ainda menores que o EVAs, sugerindo que os whiskers também podem estar recobertos por uma película de óleo mineral residual, prejudicando a interação destes com a porção polar da matriz, bem como das moléculas poliméricas entre si. O óleo mineral residual entre os whiskers impediu que estes atuassem como agentes nucleantes, como esperado que ocorra com a adição de cargas à polímeros (CANEVAROLO, 2002).

Esta estratégia de compatibilização entre whiskers e PEBD foi influenciada pela presença de óleo mineral residual entre as cadeias poliméricas do EVA, o qual dificultou as interações entre whiskers e a fase polar deste copolímero. Dessa forma, a pouca interação entre estes componentes prejudica a possível dispersão dos whiskers quando esta mistura fosse adicionada ao PEBD. Por esta razão, foram estudadas reações de esterificação, buscando a modificação química da celulose, com a finalidade de possibilitar interação entre celulose e PEBD.

## 6.3 - Whiskers de algodão modificados

### 6.3.1 - Estudo da composição química por FTIR

Com a finalidade de analisar as mudanças estruturais nos whiskers de celulose após a modificação química, foi aplicada a técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR). Os espectros obtidos pela análise de FTIR dos whiskers modificados por reação de esterificação com ácidos carboxílicos são apresentados na Figura 6.13, bem como dos whiskers sem modificação, para fins comparativos.

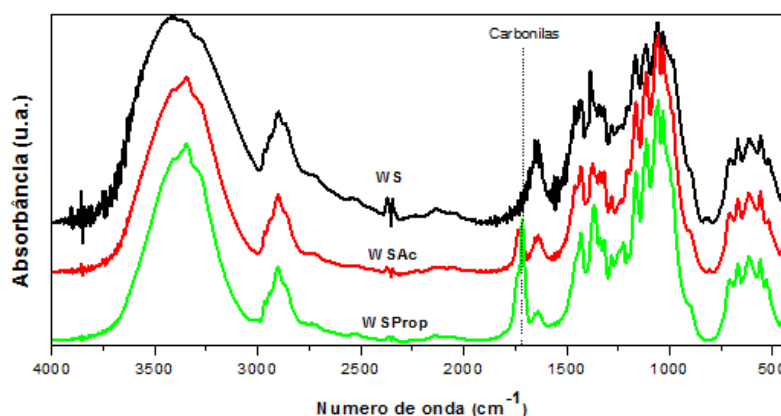


FIGURA 6.13 - Espectros de FTIR dos whiskers de algodão sem modificação (WS) e modificados com ácidos carboxílicos (WSAc e WSProp).

Os espectros foram analisados segundo as ligações da molécula de celulose (ver Tabela 6.6) e quanto à presença de carbonilas de grupos ésteres, evidenciando a ocorrência de esterificação. Foram identificadas bandas de absorção presentes em  $1100 - 1300 \text{ cm}^{-1}$  e  $1735 - 1750 \text{ cm}^{-1}$  nos espectros de WSAc e WSProp, revelando a presença de ésteres. Bandas espectrais na região que abrange os números de onda de  $2962$  a  $2872 \text{ cm}^{-1}$  são referentes às metilas ( $\text{CH}_3$ ) dos ésteres incorporados à celulose, entretanto, encontram-se sobrepostas às bandas de absorção das ligações da celulose. Bandas espectrais referentes às vibrações das hidroxilas de ácidos carboxílicos não estão presentes ( $1710 \text{ cm}^{-1}$  e  $3000 \text{ cm}^{-1}$ ), indicando que o reagente foi removido no processo de purificação.

Os espectros obtidos pela análise de FTIR dos whiskers modificados por reação de esterificação com anidrido maleico são apresentados na Figura 6.14, bem como dos whiskers sem modificação, para fins comparativos. Em 6.14 (a) são

apresentados os espectros referentes às amostras WSMal, e em 6.14 (b) à amostra WCIMal.

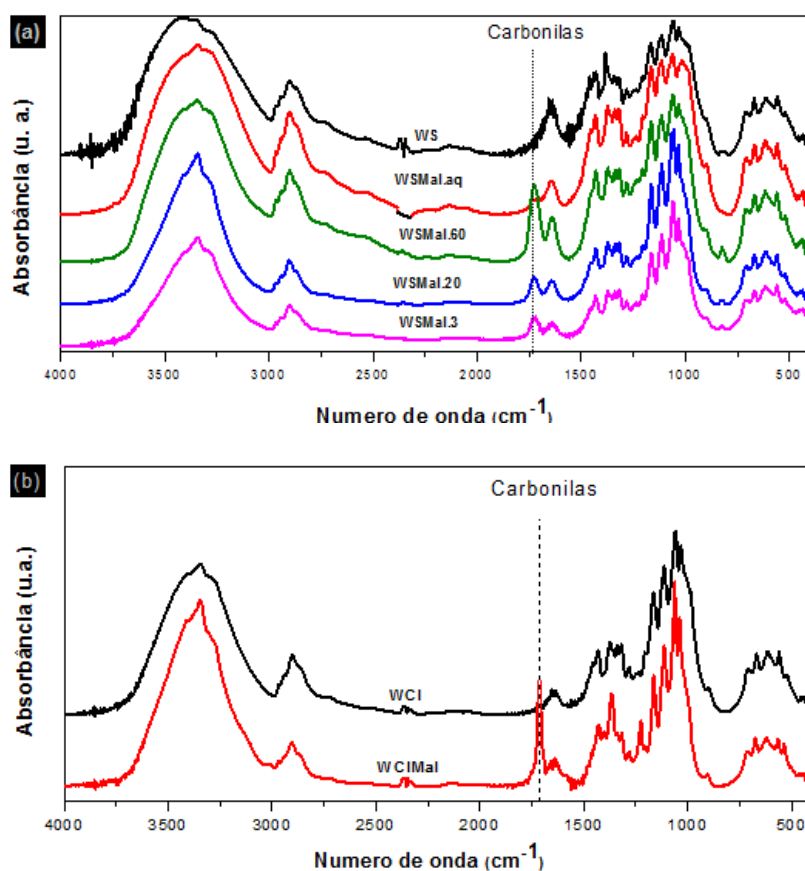


FIGURA 6.14 - Espectros de FTIR dos whiskers de algodão (a) WS e WSMal (sob diferentes metodologias) e (b) WCI e WCIMal.

A análise dos espectros mostrou que as bandas espectrais típicas da celulose foram mantidas (ver Tabela 6.2). Os testes revelaram as bandas de absorção em  $1730\text{ cm}^{-1}$ , indicando que houve reação de esterificação, exceto para a amostra WSMal.aq. Bandas espectrais em  $1630\text{ cm}^{-1}$  indicam a presença de insaturações C=C, no entanto esta banda está localizada próxima à  $1642\text{ cm}^{-1}$ , que é a banda de absorção referente à absorção de água pela celulose. Não foram detectadas as bandas referentes a metilas ( $2962\text{ a }2872\text{ cm}^{-1}$ ), as quais indicariam a formação de semi-ésteres. As bandas espectrais características do anidrido maleico ( $909\text{-}952$ ,  $1176\text{-}1299\text{ cm}^{-1}$ ,  $1800\text{ cm}^{-1}$ ) não foram identificadas, indicando que todo o reagente foi removido pelo processo de purificação.

A partir da análise do espectro obtido para a amostra WSMal.aq verifica-se que a metodologia utilizada não esterificou a celulose. O anidrido maleico,

em solução aquosa, produz os ácidos malêico e fumárico (MELO, 2007), os quais, na ausência de ácido sulfúrico, não promovem a esterificação.

### 6.3.2 - Determinação dos índices de cristalinidade por DRX

Na Figura 6.15 encontram-se os difratogramas de raios-X obtidos para as amostras de whiskers de algodão modificados. Os índices de cristalinidade foram calculados e são apresentados nesta Figura. Os picos foram estudados segundo análise de perfis cristalográficos de celulose feita por Klemm et al. (2005). O pico em torno de  $37^\circ$  encontrado no difratograma de algumas amostras é referente ao uso de porta-amostras de alumínio.

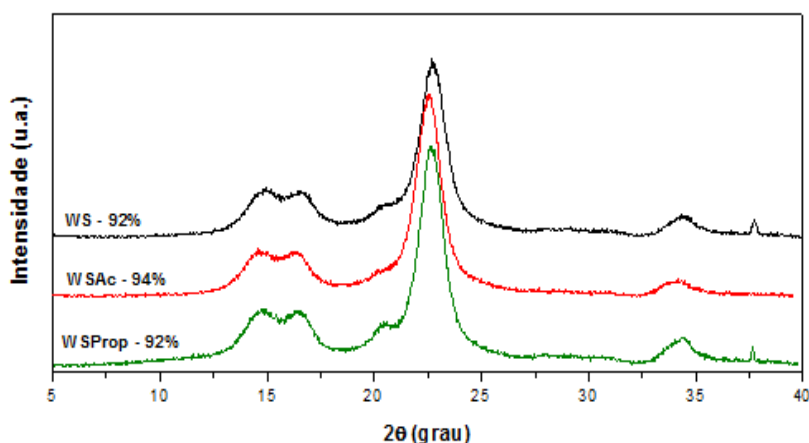


FIGURA 6.15 - Difratogramas de raios-X dos whiskers de algodão não modificados (WS) e modificados com ácidos carboxílicos (WSAc e WSProp)

Os valores de índice de cristalinidade foram altos e semelhantes entre si. São verificados picos em torno de  $2\theta = 15^\circ$ ,  $17^\circ$  e  $22,6^\circ$ , mostrando que o perfil de celulose tipo I (celulose nativa) foi mantido. As amostras apresentaram perfis semelhantes, e os valores de índice de cristalinidade permaneceram elevados, característicos de estruturas do tipo whiskers. O perfil cristalográfico das amostras modificadas mostrou também que as metodologias de modificação empregadas não promoveram degradação dos nanocristais.

Nas Figuras 6.16 (a) e (b) encontram-se os difratogramas de raios-X obtidos para as amostras de whiskers de algodão modificados com anidrido maleico. As amostras analisadas segundo esta técnica foram selecionadas a partir dos resultados de FTIR, de modo que apenas as amostras que apresentaram em seus espectros bandas referentes a ésteres foram analisadas. Os índices de cristalinidade

foram calculados e são relatados junto às curvas. Os picos foram analisados segundo análise de perfis cristalográficos de celulose feita por Klemm et al. (2005). Estes apresentam pico em torno de  $2\theta = 15^\circ$ ,  $17^\circ$  e  $22,6^\circ$ , mostrando que o perfil de celulose tipo I (celulose nativa) foi mantido.

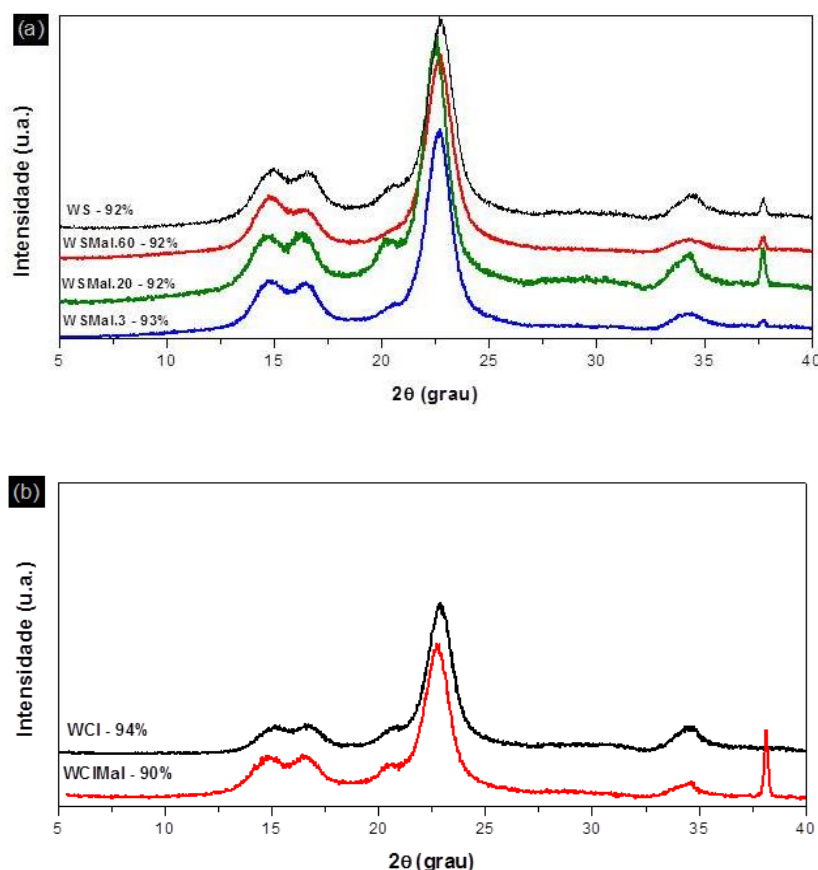


FIGURA 6.16 - Difratoogramas de raios-X dos whiskers de algodão não modificados ((a) WS e (b) WCI) e modificados com anidrido maleico segundo diferentes metodologias ((a) WSMal e (b) WCIMal).

Nos difratogramas das amostras WSMal (Figura 6.16-a) é possível identificar o perfil de celulose tipo I, indicando que as metodologias utilizadas não degradaram as nanoestruturas celulósicas, visto que o elevado índice de cristalinidade também foi mantido. Também foi possível verificar que as metodologias empregadas não promoveram degradação dos whiskers de celulose.

Na Figura 6.16(b) são apresentados os difratogramas das amostras WCI e WCIMal. Por meio desta, observam-se perfis semelhantes entre a amostra modificada e a amostra não modificada. O valor do índice de cristalinidade da

amostra WCIMal foi ligeiramente menor do que a amostra sem modificação, o que sugere certa degradação de cristais devido ao contato com o meio ácido, resultando em uma maior homogeneidade de cristais remanescentes.

### 6.3.3 – Avaliação da estabilidade térmica por TG

Os estudos de termogravimetria dos whiskers modificados, em relação à amostra sem modificação (WS) gerou os dados apresentados na Tabela 6.4 e as curvas de TG e DTG observados nas Figuras 6.17 (a) e (b).

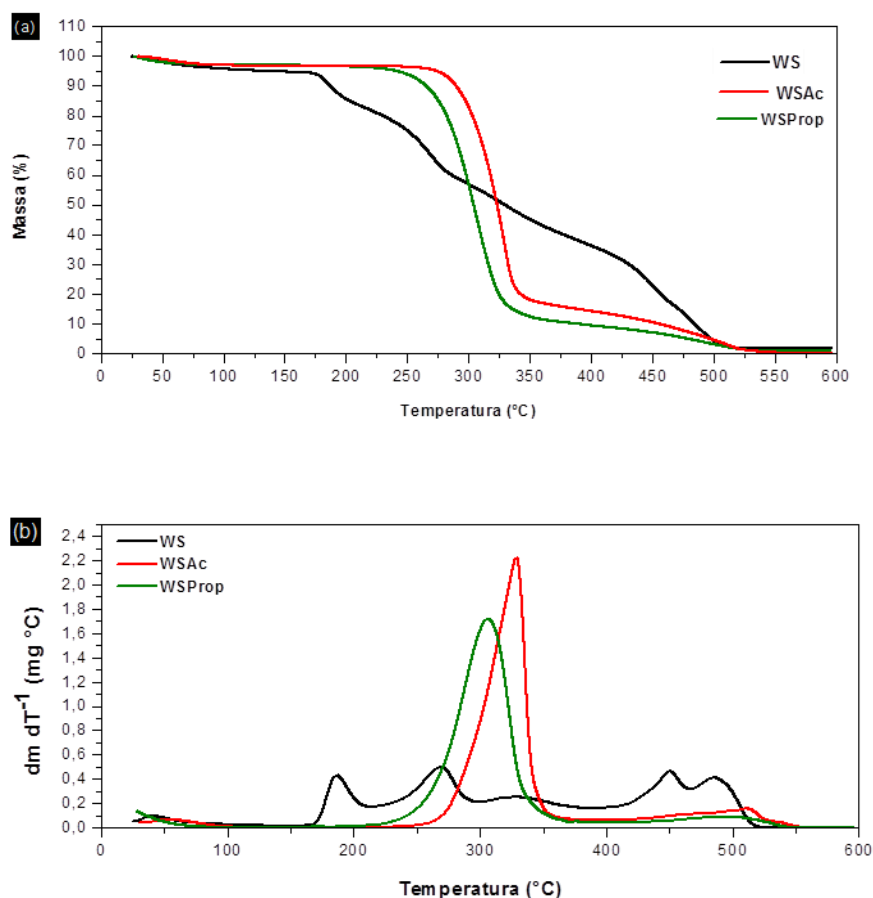


FIGURA 6.17 - Curvas (a) TG e (b) DTG para os whiskers de algodão sem modificação (WS) e modificados com ácidos carboxílicos (WSAc e WSProp). Atmosfera: ar sintético.

As curvas obtidas pelo estudo de termogravimetria das amostras WSAc e WSProp mostraram perfil semelhante à dos whiskers extraídos com ácido clorídrico (WCI), porém com menores valores de temperatura inicial de degradação ( $T_{id}$ ). Estes perfis concordam com as informações retiradas dos difratogramas, no que diz respeito à homogeneidade de nanocristais de celulose. O aumento da  $T_{id}$



para as amostras WSAc e WSProp, em relação a WS, bem como o perfil mais homogêneo, indicam que os grupos sulfato foram removidos durante o processo de modificação. Como a incorporação de grupos sulfato ocorre por esterificação, o contato com o ácido sulfúrico permite que a reação inversa (hidrólise) ocorra, removendo os grupos sulfato.

Esta mesma explicação pode ser utilizada para justificar os maiores teores de cinzas das amostras modificadas, pois, assim como já descrito anteriormente, a literatura sugere que o enxofre incorporado pela celulose atue retardando a chama. Houve menor perda de massa relativa à umidade nestas amostras modificadas, o que pode ser causado pela substituição de hidroxilas, responsáveis pela hidrofiliabilidade da celulose.

TABELA 6.4 - Dados resultantes da interpretação das curvas de termogravimetria dos whiskers de algodão modificados por diferentes metodologias.

Amostra	T id (°C)	Umidade a 100°C (%)	Cinzas a 500°C (%)
WS	177	4,28	1,68
WSAc	293	3,12	3,19
WSProp	266	2,77	3,19

As amostras modificadas permaneceram estáveis até 150°C, podendo ser incorporadas ao PEBD sem grandes danos à estrutura. A perda de massa a 300°C foi maior para as amostras WS e WSProp, alcançando valores de cerca de 43%, enquanto a amostra WSAc perdeu apenas 17,4% de sua massa inicial à esta temperatura. Contudo, a diminuição de massa próxima a esta temperatura é mais acentuada para as amostras modificadas, como pode ser identificado pelo pico proeminente na curva de DTG (Figura 6.16 (b)), de modo que, assim como WS, estas perdem 50% de suas massas na faixa de 300 – 350°C.

Os estudos de termogravimetria dos whiskers modificados com anidrido maleico, em relação à amostra sem modificação (WS) gerou os dados apresentados na Tabela 6.5 e as curvas de TG e DTG são observadas na Figura 6.18 (a) e (b).

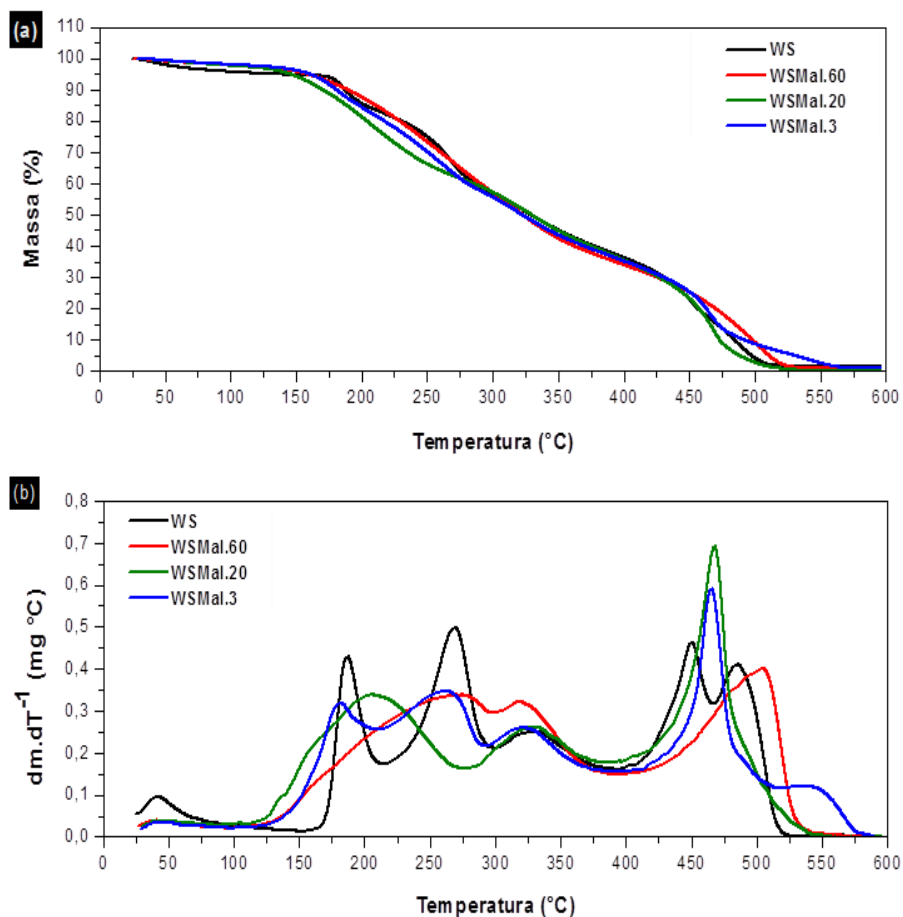


FIGURA 6.18 - Curvas (a) TG e (b) DTG para os whiskers de algodão sem modificação (WS) e modificados com anidrido maleico sob diferentes metodologias (WSMal). Atmosfera: ar sintético.

Os perfis dos whiskers WSMal foram semelhantes ao perfil de WS, e semelhantes entre si, indicando que a heterogeneidade dos nanocristais, devido aos diferentes níveis de sulfatação que foi mantido. Os whiskers WSMal perderam cerca de 5 a 8% de sua massa à 150°C, indicando que sua aplicação em PEBD através de técnicas que envolvem esta temperatura conduzirão à degradação da fase reforço. A perda de massas atingiu 50% entre 320 – 330°C para todas as amostras. Valores baixos de umidade a 100°C indicam a menor hidroflicidade destas amostras. A ausência de perdas de massa significativa em 200°C indica que todo o anidrido reagente foi eliminado no processo de purificação.

TABELA 6.5 - Dados resultantes da interpretação das curvas de termogravimetria dos whiskers de algodão modificados por diferentes metodologias.

Amostra	T <sub>id</sub> (°C)	Umidade a 100°C (%)	Cinzas a 500°C (%)
WS	177	4,28	1,68
WCI	306	3,92	0,58
WSMal.60	176	2,38	8,84
WSMal.20	154	2,53	2,39
WSMal.3	157	2,38	8,45
WCIMal	290	0,08	6,56

Os estudos de termogravimetria dos whiskers modificados com anidrido maleico, em relação a amostra sem modificação (WCI) gerou os dados apresentados na Tabela 6.5 e as curvas de TG e DTG observados na Figura 6.19 (a) e (b).

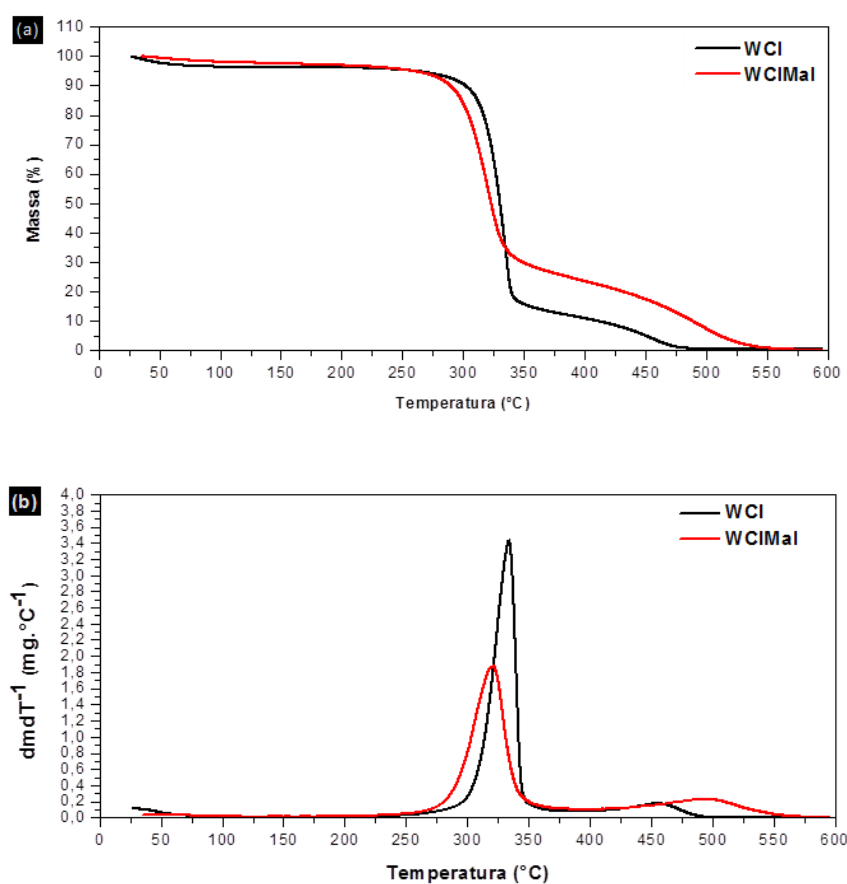


FIGURA 6.19 - Curvas (a) TG e (b) DTG para os whiskers de algodão sem modificação (WCI) e modificados com anidrido maleico (WCIMal). Atmosfera: ar sintético.

A amostra modificada WCIMal mostrou perfil de degradação termooxidativa semelhante ao da amostra sem modificação, ou seja, com superiores valores de estabilidade térmica em relação às amostras extraídas com ácido sulfúrico (WSMal). Observam-se temperaturas *onset* próximas entre si. Perdas de massa relativas à umidade foram baixas e menores do que para as demais amostras. A amostra WCIMal apresentou elevado teor de cinzas, indicando a presença de nanocristais mais susceptíveis à degradação termooxidativa.

#### **6.3.4 - Estudo da incorporação de grupos sulfato por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e dispersão dos whiskers por análise de potencial zeta ( $\zeta$ )**

Com a finalidade de se verificar a eliminação ou permanência dos grupos sulfato nas amostras modificadas, ou incorporação de grupos superficiais que auxiliem na dispersão dos whiskers de celulose, foram realizadas análises de EDS e potencial Zeta. A Figura 6.20 mostra os espectros obtidos por EDS para as amostras modificadas (WSAc, WSProp, WSMal e WCIMal) e para as amostras sem modificação, para fins comparativos.

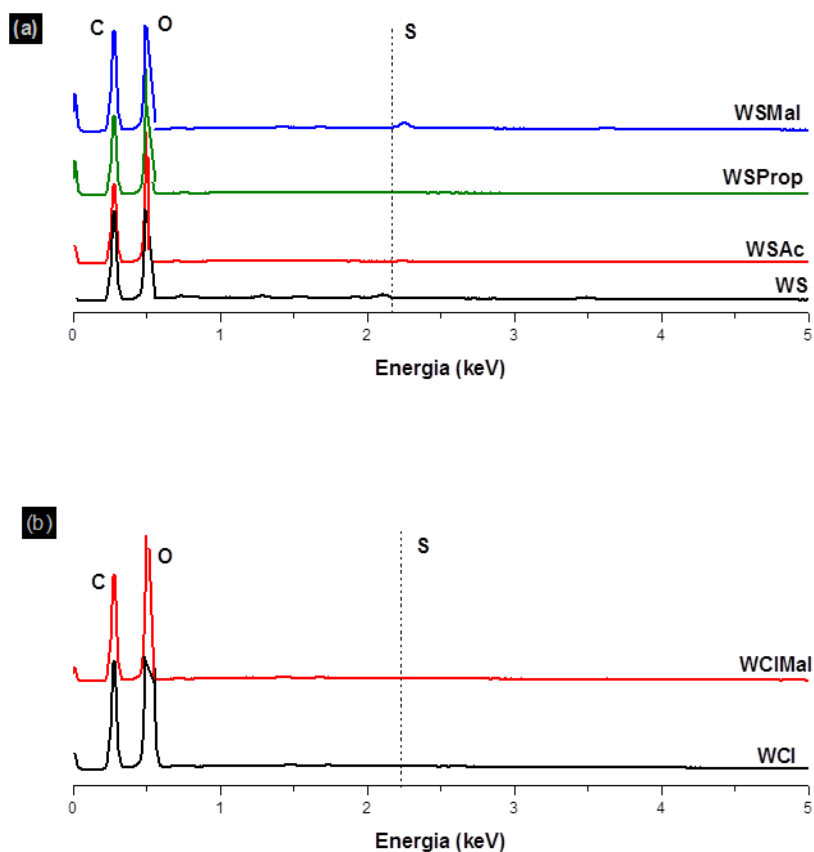


FIGURA 6.20 - Espectros de EDS para as amostras de whiskers modificados. Em (a) encontram-se os whiskers WS modificados sob diferentes metodologias e, em (b) os whiskers WCI com e sem modificação superficial.

A análise de EDS dos whiskers WS (Figura 6.20 (a)) com e sem modificação confirmou a eliminação dos grupos sulfato nas amostras WSAc e WSProp, por meio de hidrólise dos grupos sulfato (reação inversa à esterificação), visto que os teores obtidos para estas amostras foram nulos. Todavia, na região de análise da amostra WSMal detectou-se átomos de enxofre, com teor de 1,25% em massa, confirmando que a metodologia utilizada não é capaz de remover os grupos sulfato. O espectro da amostra WCIMal (Figura 6.20 (b)) não identificou átomos de enxofre na região analisada, confirmando que o pequeno teor identificado para WCI (0,06% em massa) provém de impurezas.

A Figura 6.21 relata os dados obtidos por análise de potencial zeta das suspensões aquosas dos whiskers de algodão.

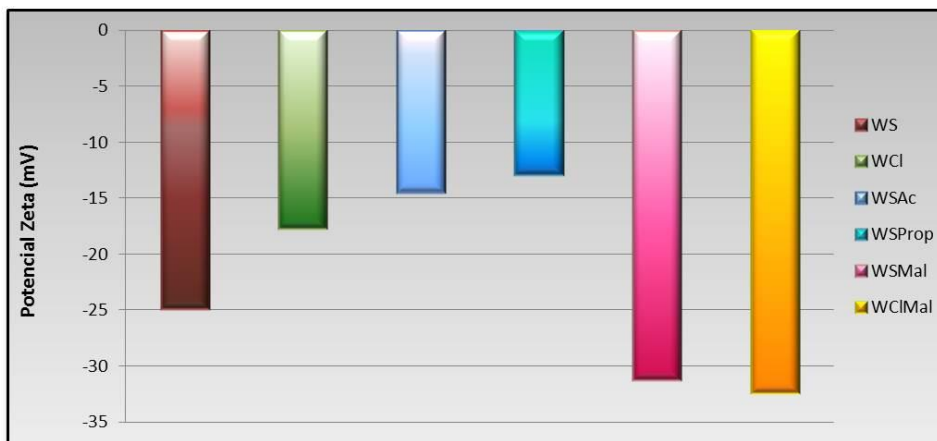


FIGURA 6.21 - Potencial zeta dos whiskers de algodão modificados segundo diferentes metodologias

Observa-se um significativo aumento da carga superficial da amostra WSMal (-31,2 mV), em comparação à WS (-24,9 mV), entretanto, redução quando se comparam as amostras WSAc e WSProp (-14,45 mV e -12,9 mV, respectivamente). Aumento semelhante pode ser observado para a amostra WCIMal em comparação à WCI (-17,7 mV e -32,4 mV, respectivamente), resultante da incorporação de ésteres na superfície da celulose.

Conforme sugerido pelas análises de FTIR, o consumo dos grupos sulfato superficiais pode ter ocasionado essa diminuição no potencial zeta das amostras WSAc e WSProp, uma vez que os grupos sulfato possuem maior potencial zeta do que os íons carboxilatos. Segundo análise das bandas espectrais da amostra WSMal, estão presentes 2 carbonilas e 1 insaturação por grupo incorporado, justificando a presença de elevada carga superficial. Geralmente, partículas com cargas superiores a +30 mV e inferiores a -30 mV são consideradas mais estáveis. No caso deste estudo, observa-se que duas amostras modificadas não apresentam esta estabilidade em solução aquosa (WSAc e WSProp), enquanto WSMal e WCIMal possuem elevado potencial zeta, indicando menor tendência à aglomeração.

## 6.4 - Nanocompósitos PEBD e Whiskers de algodão

### 6.4.1 - Aspecto físico dos filmes de PEBD e nanocompósitos

Na Figura 6.22 são apresentados os nanocompósitos de PEBD e whiskers de algodão na forma de filmes planos. Não foram observados pontos escuros, o que indicou que a nanocarga resistiu às condições de processamento sem degradar-se termicamente. Os filmes de PEBD apresentam transparência característica de filmes pouco espessos (espessura média de 0,1 mm) compostos por polímeros pouco cristalinos (MENEZES et al., 2009).

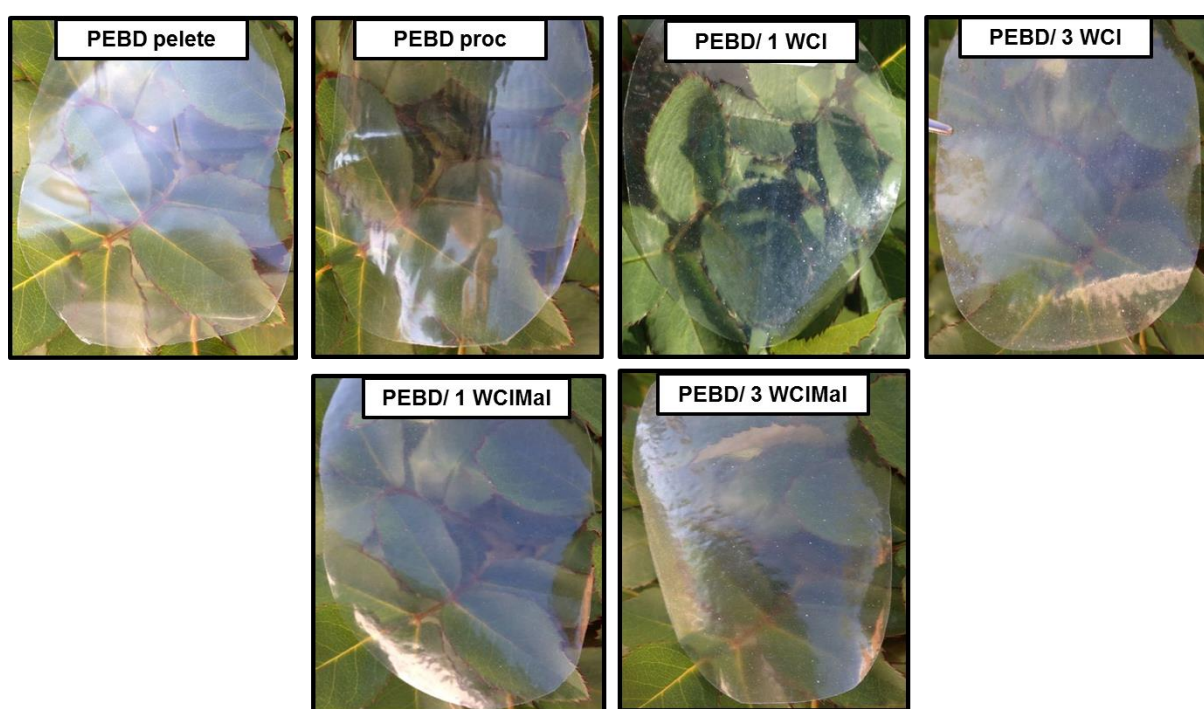
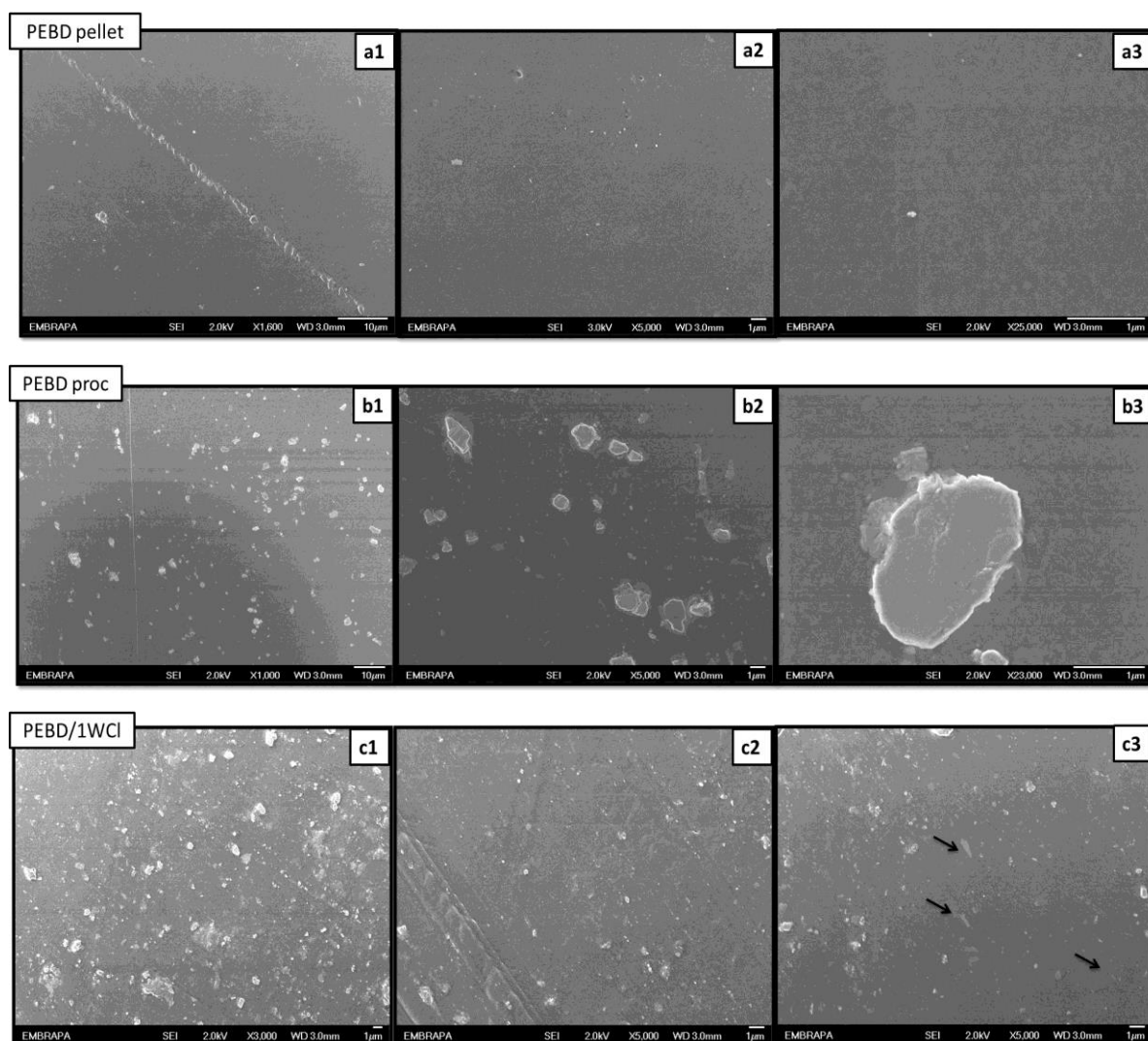


FIGURA 6.22 - Aspecto físico dos nanocompósitos em filmes planos.

A partir das imagens é possível notar a existência de pontos brancos resultantes da aglomeração da nanocarga. Esta heterogeneidade é mais evidente nos nanocompósitos constituídos por whiskers de algodão não modificados (PEBD/1WCI e PEBD/3WCI). Os nanocompósitos constituídos por whiskers modificados apresentam pontos menores e mais dispersos. Estas observações poderão ser confirmadas após estudo morfológico por microscopia eletrônica, descritas na seção 6.4.2.

### 6.4.2 - Análise morfológica do PEBD e dos nanocompósitos por MEV-FEG

As Figuras em 6.23 mostram as micrografias obtidas na análise da superfície (sem fratura criogênica) dos filmes poliméricos PEBDpelete, PEBDproc, dos nanocompósitos PEBD/1WCI, PEBD/3WCI, PEBD/1WCI, PEBD/1WCIMal e PEBD/3WCIMal. Para cada amostra há um conjunto de 3 imagens dispostas em ordem crescente de aumento. Estas imagens podem ser melhor observadas no Anexo 1.





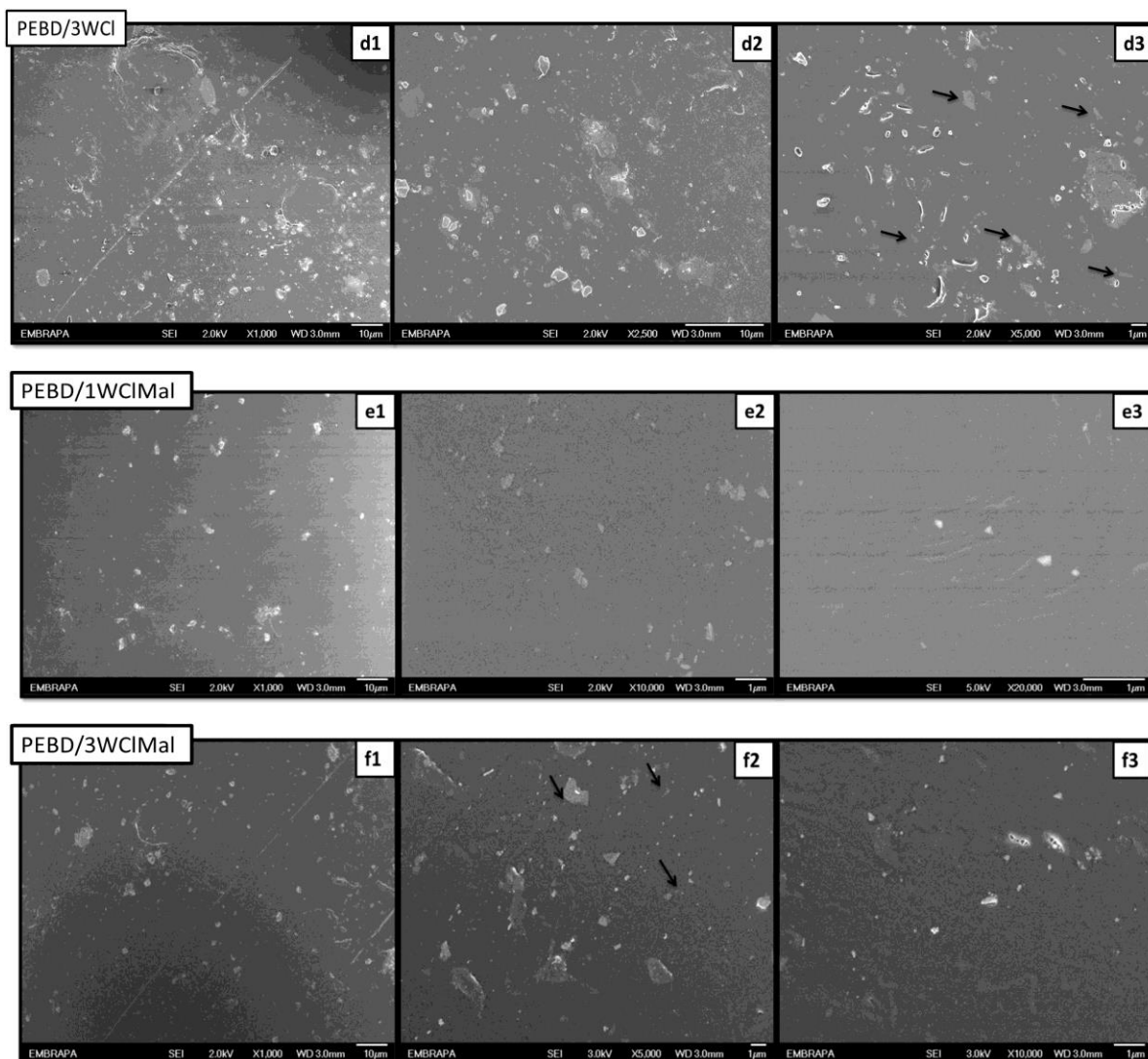


FIGURA 6.23 - Micrografias obtidas por MEV-FEG dos polímeros (a) PEBDpelete e (b) PEBDproc, e dos nanocompósitos (c) PEBD/1WCI, (d) PEBD/3WCI, (e) PEBD/1WCIMal e (f) PEBD/3WCIMal

A Figura 2.23 (b3) mostra que as impurezas resultantes dos processamentos têm dimensões de cerca de 1  $\mu\text{m}$ . As micrografias dos nanocompósitos mostram maior concentração de pontos claros e salientes devido à presença da nanocarga, além das impurezas resultantes do processamento. Os aglomerados de whiskers de algodão são apontados nas micrografias por setas, apresentam-se como traços alongados, recobertos pela matriz polimérica, e encontram-se direcionadas pelo fluxo induzido pela extrusão. Para os nanocompósitos PEBD/WCI, os aglomerados de whiskers não modificados são apontados por setas na Figura 2.3 (c3) e (d3).

Para a análise morfológica dos nanocompósitos PEBD/WCIMA1 necessitou utilizados aumentos maiores, devido à dispersão de menores aglomerados de whiskers pela matriz, em função da menor tendência à aglomeração dos whiskers modificados em relação aos não modificados. Isto ocorre como consequência de interações entre a matriz e a superfície esterificada da celulose. Estas observações sugerem que a modificação química superficial tenha permitido interações matriz-reforço capazes de desagregar parcialmente os whiskers de algodão, promovendo maior dispersão da nanocarga. Maiores concentrações de whiskers, como em PEBD/3WCIMA1, prejudicaram as interações entre os componentes do nanocompósitos, resultando em aglomerados maiores, como é possível visualizar na Figura 6.23. Contudo, estes aglomerados são menores do que os encontrados nos nanocompósitos PEBD/WCI.

Com a finalidade de verificarem-se as dimensões e a morfologia dos aglomerados, bem como sua interação com a matriz polimérica, foi analisada a superfície de fratura criogênica dos filmes. Na Figura 6.24 são apresentadas as micrografias obtidas para o PEBD puro e para os nanocompósitos.

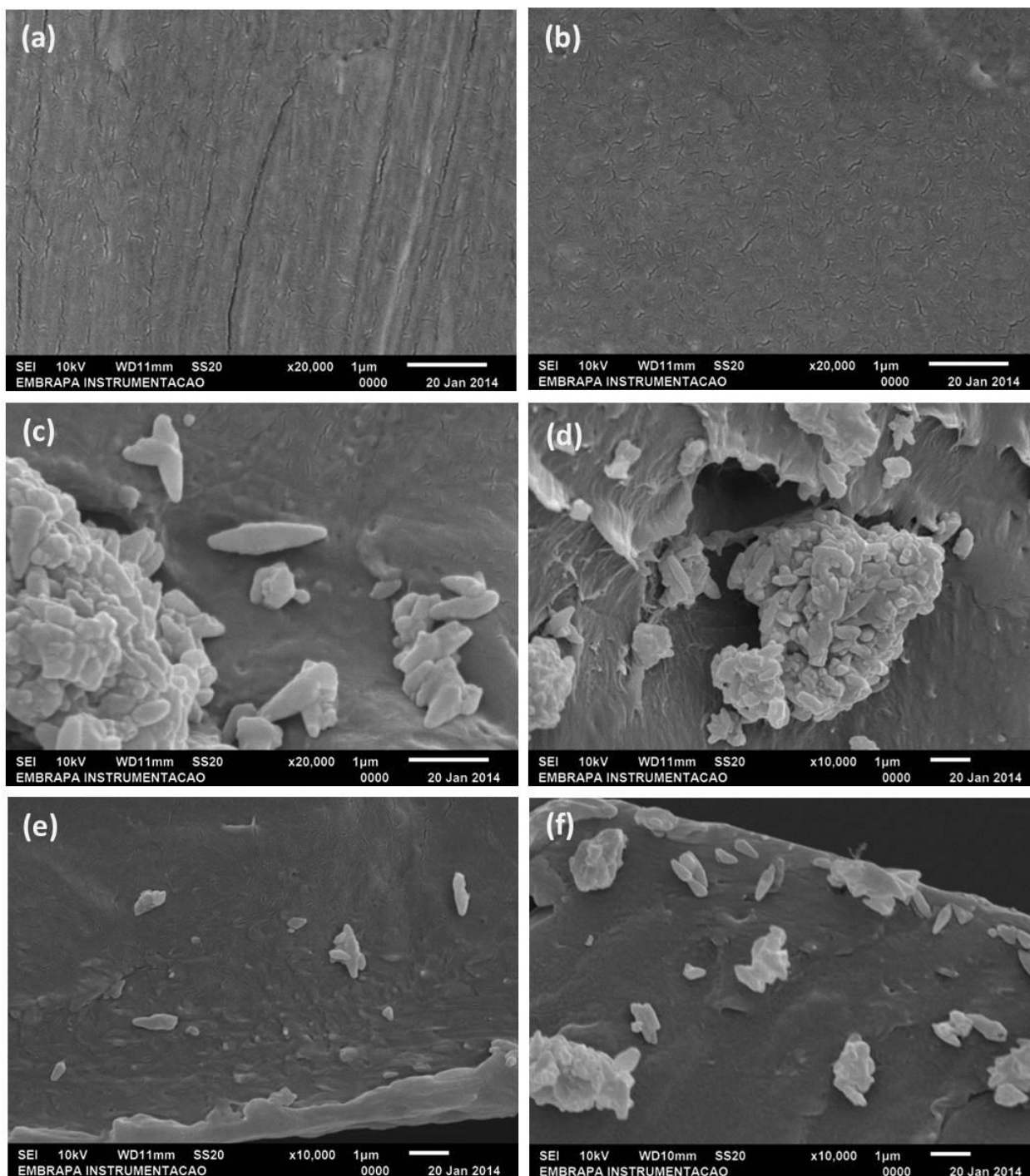


FIGURA 6.24 - Micrografias obtidas por MEV-FEG dos polímeros da superfície de fratura criogênica (a) PEBD pelete e (b) PEBD proc, e dos nanocompósitos (c) PEBD/1WCi, (d) PEBD/3WCi (e) PEBD/1WCIMal e (f) PEBD/3WCIMal

Observa-se, nos polímeros puros (Figura 6.24 (a) e (b)), uma superfície lisa, na qual não encontram-se estruturas referentes às impurezas detectadas na análise da superfície dos filmes. Em contrapartida, as superfícies dos nanocompósitos (Figura 6.24 (c) a (f)) foram preenchidas por aglomerados de

whiskers, segundo a tendência apontada pelo estudo da morfologia das superfícies dos filmes. Nos nanocompósitos com whiskers sem modificação superficial são observados aglomerados irregulares e com dimensões superiores a 1  $\mu\text{m}$ . Para a amostra PEBD/3WCI verifica-se a pouca adesão da celulose com a matriz polimérica (Figura 6.24 (d)). Porém, para os nanocompósitos formulados com whiskers modificados superficialmente, são observados aglomerados menores e mais dispersos (próximos a 1  $\mu\text{m}$ ), além disso, não foram observadas cavidades resultantes da remoção da nanocarga, indicando adesão entre os componentes.

Assim, pode ser observado na Figura 6.24 (e) e (f) que os nanocompósitos formulados com concentração de 3% de whiskers modificados apresentaram maior quantidade de aglomerados dispersos na matriz e esses aglomerados também são maiores do que para os nanocompósitos com 1% de whiskers modificados. Estes resultados sugerem que a modificação superficial da celulose ocorreu na superfície dos aglomerados de whiskers, e não em cada nanocristal individualmente, dessa forma, independente da concentração de whiskers no nanocompósito, o cisalhamento existente no processo de extrusão não será suficiente para desagregar os aglomerados de whiskers de celulose e isolá-los.

#### **6.4.3 – Estudo da composição química do PEBD e nanocompósitos por FTIR**

Na Figura 6.25 são apresentados os espectros de FTIR do PEBD e de seus respectivos nanocompósitos, com o objetivo de investigar as possíveis interações entre polímero e celulose.

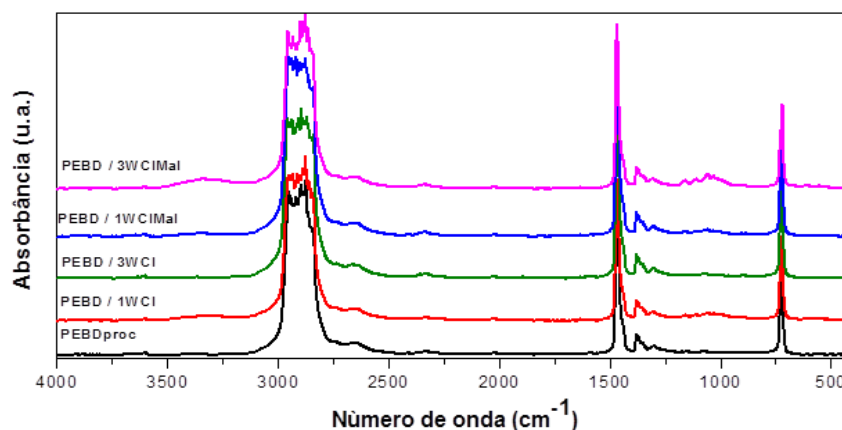


FIGURA 6.25 - Espectros de FTIR obtidos para o PEBDproc e para os nanocompósitos, PEBD/1WCI, PEBD/3WCI, PEBD/1WCIMaI e PEBD/3WCIMaI

Os espectros dos materiais são semelhantes entre si, exibindo sobreposição de bandas espectrais características das ligações presentes no polietileno (ligações C-C e C-H), segundo a relação apresentada na Tabela 6.7.

TABELA 6.7:

Bandas de espectrais ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição das bandas espectrais
Inferiores a 800	C-C
1450 - 1370	C-H e $\text{CH}_2$
3000 - 2840	
2962 e 2872	$\text{CH}_3$ (ramificações)
1500 a 1250	
1420	C-O (álcool primário)
1330	
1205-1124	C-O (álcool secundário)
3440	O-H
905	$\beta$ - glucopiranoose
1735	Ésteres

Foram identificadas as bandas de absorção referentes às ligações entre átomos de carbono e das metilas provenientes das ramificações do PEBD. Sobrepostos a estes, encontram-se os estiramentos de grupos  $\text{CH}_2$ . As bandas de absorção específicas da celulose não foram detectadas, devido a sua baixa concentração nos nanocompósitos.

#### 6.4.4 - Estudo dos eventos térmicos do PEBD e nanocompósitos por DSC

A Figura 6.26 apresenta as curvas de (a) aquecimento e (b) resfriamento obtidas por DSC para o PEBDpelete, PEBDproc e para os nanocompósitos PEBD/WCI e PEBD/WCIMal. Os dados obtidos pela análise das curvas de aquecimento e resfriamento estão dispostos na Tabela 6.5 e referem-se aos eventos térmicos do PEBD, uma vez que as transições da celulose não são detectáveis por esta técnica.

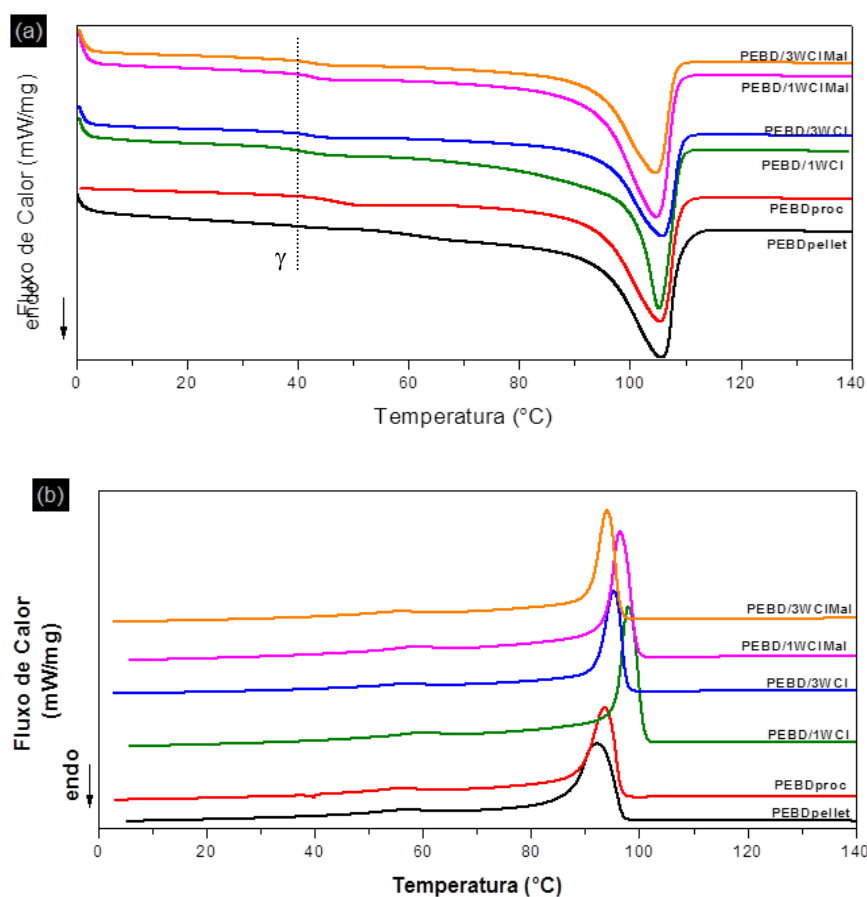


FIGURA 6.26 - Curva de DSC dos polímeros PEBD e seus respectivos nanocompósitos. Em (a) a curva de aquecimento e fusão dos cristais e em (b) a curva de resfriamento e recristalização.

Na Figura 6.26 (a) observamos, para todas as amostras, a mudança de linha base por volta de 40°C, característica da transição cristalina referente ao ganho de mobilidade das cadeias poliméricas presentes na superfície de regiões cristalinas

do PEBD, ou mesmo em regiões de defeito destes cristais (relaxação  $\gamma$ ) (NITTA & TANAKA, 2001).

TABELA 6.6 - Valores médios das temperaturas de entalpias dos eventos térmicos observados por DSC para as amostras de PEBD e seus nanocompósitos

Amostra	T <sub>m</sub> (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	T <sub>c</sub> (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	I <sub>c</sub> (%)
PEBDpelete	107,3	85,6	90,7	80,0	29,5
PEBDproc	105,5	70,3	93,6	80,5	24,2
PEBD/1WCI	105,2	70,3	95,6	86,3	24,5
PEBD/3WCI	105,8	61,7	95,3	59,6	21,9
PEBD/1WCIMal	104,8	77,2	94,0	81,7	26,9
PEBD/3WCIMal	104,7	61,5	94,1	60,5	21,8

Para os nanocompósitos PEBD/WCI observam-se valores de T<sub>m</sub> e T<sub>c</sub> foram próximos entre si, embora os perfis dos vales de fusão e picos de cristalização tenham sido diferentes. Para os nanocompósitos, estes são mais estreitos, indicando que, durante a recristalização após o processamento, os efeitos de indução de cristalinidade promoveram a formação mais homogênea de cristais. O rápido resfriamento durante o processamento impede que as cadeias poliméricas recomponham suas estruturas cristalinas originais, de modo que apenas determinados cristais são formados. No caso dos nanocompósitos, a adição de nanocarga atuou como agente nucleante, ou seja, induziu a formação de cristais na região de interação entre ambas as fases no polímero. Isto também pode ser verificado por análise das curvas de resfriamento, onde os nanocompósitos com 1% de carga recristalizam-se em temperaturas maiores.

Os maiores valores de  $\Delta H_m$  para os nanocompósitos com 1% de carga (modificada ou não) indicam que mais interações entre matriz e reforço foram estabelecidas, principalmente na amostra PEBD/1WCIMal, que também apresentou aglomerados, porém menores, em menor quantidade e mais dispersos, ou seja, a área superficial da nanocarga é maior, induzindo a uma maior cristalinidade do

nanocompósito, como mostrado pelo  $I_c$  calculado para essa amostra. Os valores de  $\Delta H_c$  também seguem esta tendência.

Para a amostra de PEBD/3WCIMal, como também observado na micrografia da superfície de fratura criogênica (Figura 6.24 (f)), os aglomerados de whiskers se apresentaram maiores que para a amostra com 1%, ou seja, apresentaram área superficial menor, resultando numa cristalinidade equivalente ao da amostra com whiskers não modificados.

#### **6.4.5 - Estudo das propriedades mecânicas por Ensaio mecânico de tração**

O efeito da nanocarga sobre as propriedades de resistência mecânica do PEBD e dos nanocompósitos foram estudadas através de ensaio mecânico de tração. Foram analisados cortes longitudinais e transversais ao sentido do fluxo gerado pelos processos de extrusão.

As amostras PEBD pelete e PEBD proc apresentam diferentes históricos de processamento, visto que a amostra PEBD pelete resulta apenas do processo de extrusão de filmes planos, enquanto o PEBD proc foi submetido às mesmas etapas de processamento que os nanocompósitos. Sendo assim, os nanocompósitos foram analisados em comparação à amostra PEBD proc, por apresentarem o mesmo histórico de processamento.

##### **Análise dos cortes longitudinais**

As curvas de tensão em função da deformação médias de cada amostra cortada no sentido longitudinal são apresentadas nas Figuras 6.27. A Tabela 6.7 apresenta os valores obtidos para tensão máxima, módulo elástico e deformação na ruptura dos filmes.



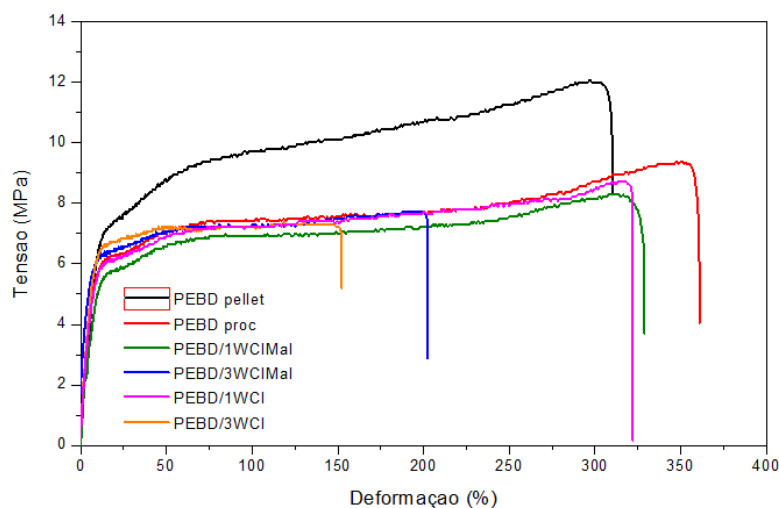


FIGURA 6.27 - Curvas representativas de tensão em função da deformação do corte sentido longitudinal dos filmes poliméricos de PEBD e de seus respectivos nanocompósitos

A análise dos dados obtidos para as amostras PEBD pelete e PEBD proc sugerem que as etapas de processamento podem ter conduzido à uma nova conformação das cadeias poliméricas, de modo a diminuir as interações secundárias do tipo van der Waals. Esta observação corrobora com as observações apontadas no tópico 6.4.4 (DSC dos nanocompósitos). Os menores valores de módulo elástico e tensão máxima para o PEBD proc, bem como o aumento na deformação máxima, podem estar relacionados à maior mobilidade das cadeias, resultando em um material menos rígido que PEBD pelete. O histórico de processamento de PEBD proc, possibilita certa degradação do material, o que também contribui com a diminuição do módulo elástico e dos valores de tensão máxima.

TABELA 6.7 - Propriedades de resistência mecânica dos nanocompósitos (análise de corte longitudinal)

Amostras	Módulo Elástico (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	Deformação na Ruptura (%)
PEBD pelete	104 ± 9	11 ± 1	304 ± 10
PEBD proc	98 ± 12	9,0 ± 0,7	350 ± 48
PEBD/1WCIMal	87 ± 4	8,3 ± 0,2	321 ± 23
PEBD/3WCIMal	115 ± 11	7,9 ± 0,8	213 ± 18
PEBD/1WCI	97 ± 10	8,8 ± 0,3	328 ± 37
PEBD/3WCI	114 ± 10	7,4 ± 0,3	144 ± 39

Em relação ao PEBD proc e aos nanocompósitos, os dados apresentados sugerem que foram obtidos materiais com maior rigidez, possivelmente pela indução de cristalinidade da matriz polimérica, resultante da introdução de whiskers modificados no polímero. Como não foram utilizados agentes compatibilizantes para promover uma melhor interação entre os whiskers e a matriz, os whiskers podem não estar bem aderidos ao PEBD, e neste caso, podem estar atuando como concentradores de tensão. Dessa forma, os locais onde existem whiskers nos nanocompósitos são mais susceptíveis a propagação de trincas, resultando em menor resistência mecânica, como pode ser comprovado pelos menores valores de tensão máxima dos nanocompósitos com whiskers não modificados com relação ao PEBD proc.

Para as amostras PEBD/1WCIMal e PEBD/1WCI, são notadas sutis alterações nas propriedades. A amostra PEBD/1WCIMal apresentou menores valores de tensão máxima e da deformação máxima, sugerindo interação entre os as fases. O módulo elástico do nanocompósito PEBD/1WCI foi semelhante à do PEBDproc e, dessa forma, superior ao módulo elástico da amostra PEBD/1WCIMal. Isso pode estar associado ao maior nível de aglomeração dos whiskers de algodão sem modificação superficial, uma vez que aglomerados de whiskers apresentam área superficial menor que a dos whiskers dispersos, promovendo menos interações com a matriz polimérica.

O aumento da concentração de nanocarga para 3% resultou em materiais com superiores módulos de elasticidade, porém com baixos valores de tensão máxima e deformação na ruptura, em relação ao PEBD proc. Estes valores demonstram maior rigidez dos materiais e menor resistência à tração, indicando pouca interação com a matriz. A presença de whiskers dispersos promove o estabelecimento de interações mais numerosas entre matriz e reforço, uma vez que a nanocarga em escala nanométrica e em formato acicular possui elevada área superficial. Sendo assim, como os nanocompósitos PEBD/3WCI apresentaram mais aglomerados do que no nanocompósito PEBD/3WCIMal, as propriedades mecânicas destes nanocompósitos foram influenciadas pela presença destes aglomerados maiores e mais numerosos, os quais diminuíram o efeito de reforço sobre os nanocompósitos. Isto também foi observado quando houve aumento das concentrações de 1% para 3% de whiskers sem modificação, bem como para os whiskers modificados.

Notou-se que a concentração de nanocarga incorporada à matriz não foi suficiente para proporcionar alterações significativas nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos. Segundo CORRÊA et al. (2010 b) esse comportamento é típico de compósitos onde há baixa concentração de carga micrométrica não compatibilizada com a matriz, pois para os nanocompósitos que apresentam intercalação ou esfoliação de nanoestruturas, o módulo de elástico aumenta significativamente com pouca quantidade de carga (3% em massa).

### **Análise dos cortes transversais**

As curvas de tensão em função da deformação médias de cada amostra cortada no sentido transversal são apresentadas nas Figuras 6.28. A Tabela 6.8 apresenta os valores obtidos para tensão máxima, módulo elástico e deformação na ruptura dos filmes.

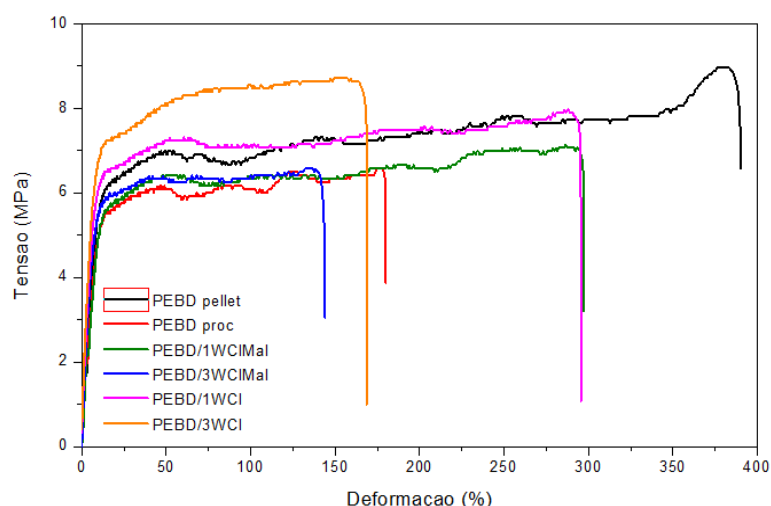


FIGURA 6.28 - Curvas representativas de tensão em função da deformação do corte sentido transversal dos filmes poliméricos de PEBD e de seus respectivos nanocompósitos

Os resultados de tração dos filmes no sentido transversal ao fluxo do processo de extrusão mostraram valores de módulo elástico, tensão máxima e deformação na ruptura semelhantes aos resultados encontrados para os cortes longitudinais, porém, ligeiramente menores. Uma vez orientadas pelo fluxo do processo de extrusão, as cadeias poliméricas interagem mais entre si, por isso a ruptura sob tração no sentido transversal é facilitada, ou seja, exige menos tensão

para o rompimento. Entretanto, por se tratar de polietileno de baixa densidade, um polímero com interações secundárias fracas (do tipo Van der Waals) e em pouca quantidade, devido à existência de ramificações, as cadeias poliméricas possuem maior mobilidade, o que faz com que os valores resultantes da tração no sentido transversal não sejam evidentemente menores do que para o sentido longitudinal.

TABELA 6.8 - Propriedades de resistência mecânica dos nanocompósitos (análise de corte transversal)

Amostras	Módulo Elástico (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	Deformação na Ruptura (%)
PEBD pelete	100 ± 6	8,6 ± 0,5	389 ± 19
PEBD proc	94 ± 9	6,9 ± 0,8	211 ± 58
PEBD/1WCIMal	102 ± 5	7,0 ± 0,6	295 ± 45
PEBD/3WCIMal	106 ± 10	7,2 ± 0,5	165 ± 75
PEBD/1WCI	103 ± 9	7,8 ± 0,3	335 ± 47
PEBD/3WCI	113 ± 12	7,9 ± 0,5	167 ± 39

Comparando-se as amostras PEBD pelete e PEBD proc observamos a diminuição de todas as propriedades para o PEBD proc. Como discutido anteriormente, o histórico de processamento do PEBD proc sugere que suas cadeias poliméricas possuam ainda mais mobilidade, devido aos rápidos resfriamentos após extrusão, o que dificulta o reordenamento destas. Os menores valores de tensão máxima sugerem poucas interações intermoleculares e o módulo elástico indica que este é um material mais flexível.

Com relação aos nanocompósitos, observa-se aumento do módulo elástico, indicando maior resistência à tração devido à presença dos aglomerados de whiskers. Para todas as amostras correspondentes, observam-se aumentos da tensão máxima, também indicando maior resistência do material. Para as amostras com 3% de nanocarga (modificada ou não), observam-se a diminuição da deformação máxima, conforme esperado e discutido anteriormente, visto que a cristalização induzida pela presença dos aglomerados resulta em materiais mais rígidos. Contudo, para as amostras com 1% de nanocarga não são observadas diminuições na deformação máxima, o que sugere dispersão dos whiskers de algodão, devido à baixa concentração de nanocarga introduzida. A dispersão dos whiskers resulta em maior área superficial, com mais interações secundárias

estabelecidas e, conseqüentemente, adesão com a matriz polimérica. Como resultado, tem-se maior resistência à tração do que para as amostras com 3% de nanocarga, suportando maiores deformações.

## 7 - CONCLUSÃO

Whiskers de celulose foram obtidos a partir da hidrólise ácida de fibras de algodão. Três metodologias de extração foram estudadas, nas quais diferentes soluções ácidas foram empregadas: ácido sulfúrico, ácido clorídrico e uma mistura de ambos em proporção 1:1. As nanoestruturas obtidas apresentaram diferenças de acordo com a presença ou ausência de grupos sulfato, os quais foram incorporados aos whiskers extraídos a partir de hidrólise ácida envolvendo ácido sulfúrico. A presença destes grupos auxiliaram na estabilidade dos whiskers em suspensão aquosa, dificultando a aglomeração destes. As estabilidades térmicas também foram influenciadas pela presença dos grupos sulfato, de modo que a presença destes grupos catalisa a termodegradação, o que compromete seu uso em processamento por extrusão.

Com o intuito de explorar a menor tendência à aglomeração dos whiskers extraídos com ácido sulfúrico (WS), foi preparado um nanocompósito com copolímero EVA e whiskers WS visando à dispersão dos whiskers de celulose em PEBD. A partir de uma solução polimérica foi possível a incorporação de whiskers sem modificação química superficial ao EVA. As caracterizações deste nanocompósito mostrou que o solvente (óleo mineral) permaneceu na estrutura do EVA, modificando suas propriedades originais. Este fator dificultou a interação entre as moléculas de celulose e do copolímero, prejudicando a dispersão dos whiskers no EVA e sua interação com a matriz.

Reações de esterificação para modificar a superfície dos whiskers foram realizadas com o intuito de compatibilizar celulose e PEBD. A esterificação dos whiskers com ácidos carboxílicos (WSAc e WSProp) e com anidrido maleico (WSMal e WCIMal) resultaram em ésteres de celulose. As amostras WSAc e WSProp apresentaram características que possibilitam sua aplicação como fase reforço em PEBD, sem perdas significativas de massa frente às temperaturas de processamento (>150°C). Entretanto, análises de potencial zeta revelaram a tendência à aglomeração destas amostras, o que afetaria negativamente as propriedades mecânicas dos nanocompósitos.

A amostra WSMal apresentou propriedades semelhantes às do whisker sem modificação (WS), sendo assim, possuem estabilidade térmica baixa para incorporação em PEBD via extrusão. A termodegradação deste material a 150°C

(temperatura de processamento do PEBD) envolve perdas significativas de sua massa (5 – 8%). No entanto, quando realizou-se o procedimento de modificação química superficial com anidrido maleico nos whiskers extraídos com ácido clorídrico (WCIMal), foi observado que estes apresentaram-se estáveis termicamente frente às temperaturas de processamento, além de serem produzidos através de uma metodologia simples e rápida. Também apresentou elevado potencial zeta, o que indica baixa tendência à aglomeração. Dessa forma, esta amostra foi utilizada para obtenção de nanocompósitos com PEBD.

Os nanocompósitos PEBD/WCIMal foram produzidos sob a forma de filmes planos a partir de extrusão de PEBD e whiskers modificados liofilizados. Nanocompósitos de PEBD e whiskers não modificados superficialmente (WCI) também foram obtidos, para fins comparativos. As caracterizações destes materiais confirmaram a incorporação destes à matriz polimérica, embora as análises morfológicas tenham revelado a presença de aglomerados de whiskers. Porém, estes aglomerados foram menores, menos numerosos e mais dispersos no nanocompósito PEBD/1WCIMal. O aumento da concentração de nanocarga de 1% para 3% conduziu à formação de aglomerados maiores, os quais dificultaram a adesão destes à matriz. Além disso, nos processamentos dos nanocompósitos por extrusão, o cisalhamento envolvido não foi suficiente para desagregar esses aglomerados de whiskers, mesmo depois de serem modificados superficialmente. Dessa forma, pode-se supor que a modificação química ocorreu na superfície dos aglomerados de whiskers (não modificados), por estarem unidos por ligações de hidrogênio. Após a secagem, a tendência de continuarem aderidos entre si é muito maior que a interação entre esses aglomerados modificados e o polímero, resultando em um reforço não efetivo.

## **8 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Realização de estudos visando melhorar a dispersão do whiskers extraídos com ácido clorídrico antes da modificação superficial, com a finalidade de evitar a modificação apenas da superfície dos aglomerados, e sim de cada whisker isoladamente.



## 9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

<http://www.agromundo.com.br/?p=1829> acesso em jan/2014.

<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/algodao> acesso em jan/2014 .

<http://www.cnpa.embrapa.br/produtos/algodao/index.html> acesso em jan/2014.

<http://memoria.ebc.com.br/agenciabrasil/noticia/2012-12-06/brasil-detem-segunda-maior-area-florestal-do-planeta> acesso em jan/2014

[http://www.sementesfarroupilha.com.br/br/produtos\\_algodao.php](http://www.sementesfarroupilha.com.br/br/produtos_algodao.php) acesso em abril/2014.

ALEMDAR, A. & SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues – wheat straw and soy hulls. *Bioresource Technology*, **99** (6): 1664, 2008.

ALLOIN F.; D'APREA, A.; DUFRESNE, A.; EL KISSI, N. & BOSSARD F. "Poly(oxyethylene) and ramie whiskers based nanocomposites: influence of processing: extrusion and casting/evaporation". *Cellulose*, **18** (4): 957, 2011.

BAHAR, E.; UCAR, N.; ONEN, A.; WANG, Y.; OKSÜZ, M.; AYAZ, O.; UCAR, M. & DEMIR, A. Thermal and mechanical properties of polypropylene nanocomposite materials reinforced with cellulose nano whiskers. *Journal of Applied Polymer Science*, **125** (4): 2882, 2012.

BECKER, D.; KLEINSCHMIDT, A. C.; BALZER, P. S. & SOLDI, V. "Influência da sequência de mistura do PP-MA nas propriedades dos compósitos de PP e fibra de bananeira". *Polímeros*, **21** (1): 7, 2011.

BELGACEM, M. N. & GANDINI, A. Surface modification of cellulose fibres. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **15** (2): 114, 2005.

BHATNAGAR, A. & SAIN, M. "Processing of cellulose nanofiber-reinforced composites". *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **24** (12): 1259, 2005.

BILLY, M.; COSTA, A. R. da; LOCHON, P.; CLÉMENT, R.; DRESCH, M.; ETIENNE, S.; HIVER, J. M.; DAVID, L. & JONQUIÈRES, A. "Cellulose acetate graft

copolymers with nano-structured architectures: Synthesis and characterization". *European Polymer Journal*, **46** (5): 944, 2010.

BRAUN, B. & DORGAN, J. R. "Single-step method for the isolation and surface functionalization of cellulosic nanowhiskers". *Biomacromolecules*, **10** (2): 334, 2009.

BRITO, G. F.; OLIVEIRA, A. D. de; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. de; BARBOSA, R. & ITO, E. N. Nanocompósitos de polietileno/argila bentonita nacional: Influência da argila e do agente compatibilizante PE-g-MA nas propriedades mecânicas e de inflamabilidade. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **18** (2): 170, 2008.

CALLISTER JÚNIOR, H. D. *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 7<sup>o</sup> ed., John Wiley & Sons, 2007. p. 595 e p. 554.

CAMPOS, A.; TEODORO, K. B. R.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. & MARTINS-FRANCHETTI, S. M. Efeito do tratamento das fibras nas propriedades do biocompósito de amido termoplástico/policaprolactona/sisal. *Polímeros - Ciência e Tecnologia*, **21** (3): 217, 2011.

CAMPOS, A.; TEODORO, K. B. R.; TEIXEIRA, E. M.; CORÊA, A. C.; MARCONCINI, J. M.; WOOD, D. F.; WILLIAMS, T. G. & MATTOSO, L. H. C. Properties of thermoplastic starch and TPS/Polycaprolactone blend reinforced with sisal whiskers using extrusion processing. *Polymer Engineering and Science*. **53** (4): 800, 2012.

CANEVAROLO JÚNIOR., S. V. *Ciência dos Polímeros: Um Texto Básico Para Tecnólogos e Engenheiros*, 2<sup>a</sup> ed., Artliber Editora, 2002. p. 103.

CARVALHO, M. L. *Estudo Cinético da Hidrólise Enzimática de Celulose de Bagaço de Cana-de-Açúcar*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFSCar, 2011. Dissertação de mestrado, 2011.

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*, **20** (2): 85, 2010.

- CORRADINI, E.; ROSA, M. F.; MACEDO, B. P.; PALADIN, P. D. & MATTOSO, L. H. C. Composição química, propriedades mecânicas e térmicas da fibra de frutos de cultivares de coco verde. *Revista Brasileira de Fruticultura*, **31** (3): 837, 2009.
- CORRÊA, A. C. Preparação de Nanofibras de Celulose a Partir de Fibras de Curauá Para Desenvolvimento de Nanocompósitos Poliméricos com EVA. São Carlos. Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais – UFSCar, 2010 - a. Tese de doutorado, 153 p.
- CORRÊA, A. C.; TEIXEIRA, E. M.; PESSAN, L. A. & MATTOSO, L. H. C. Cellulose nanofibers from curaua fibers. *Cellulose*, **17** (6): 1183, 2010 - b.
- CORRÊA, A. C.; TEIXEIRA, E. M.; CARMONA, V. B.; TEODORO, K. B. R.; RIBEIRO, C.; MATTOSO, L. H. C. & MARCONCINI, J. M. Obtaining nanocomposites of polyamide 6 and cellulose whiskers via extrusion and injection molding. *Cellulose*, **21** (1): 311, 2014.
- COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L. & SANTA-MARIA, L. C. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **13** (1): 1, 2003.
- CRUZ, A. C.; MEIRELES, C. S.; RIBEIRO, S. D. & FILHO, G. R. Utilização do acetato de celulose produzido a partir da celulose extraída do caroço de manga como matriz para produção de sistemas microparticulados. *Química Nova*, **34** (3): 385, 2011.
- D'ALMEIDA, A. L. F. S.; CALADO, V.; BARRETO, D. W. & D'ALMEIDA, J. R. M. Acetilação da fibra de bucha (*Luffa cylindrica*). *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **15** (1): 59, 2005.
- DEEPA, B.; ABRAHAM, E.; CHERIAN, B. M.; BISMARCK, A. L.; BLAKER, J. J.; POTHAN, L. A.; LEO, A. L.; SOUZA, S. F. de & KOTTAISAMY, M. Structure, morphology and thermal characteristics of banana nano fibers obtained by steam explosion. *Bioresource Technology*, **102** (2): 1988, 2011.

- DE RODRIGUEZ, N. L. G.; THIELEMANS, W. & DUFRESNE, A. Sisal cellulose whiskers reinforced polyvinyl acetate nanocomposites. *Cellulose*, **13** (3): 261, 2006.
- DONG, X. M.; REVOL, J. F. & GRAY, D. G. Effect of microcrystalline preparation conditions on the formation of colloidal crystals of cellulose. *Cellulose*, **5** (1): 19, 1998.
- DUFRESNE A.; CAVAILLE, J. Y. & HELBERT W. "Thermoplastic nanocomposites filled with wheat straw cellulose whiskers. Part ii: Effect of processing and modeling". *Polymer Composites*, **18** (2): 198, 1997.
- DUFRESNE, A. Comparing the mechanical properties of high performances polymer nanocomposites from biological sources. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, **6** (2): 322, 2006.
- EICHHORN, S. J., Cellulose nanowhiskers: promising materials for advanced applications. *Soft Matter*, **7** (2): 303, 2011.
- Ficha técnica do poli [etileno(co-acetato de vinila)] (EVA.UE 1825 Quattor) disponível em [http://www.sasil.com.br/br/hp/upload/Sasil\\_Contratipos\\_EVA.pdf](http://www.sasil.com.br/br/hp/upload/Sasil_Contratipos_EVA.pdf) acesso em março/2014.
- Ficha técnica do polietileno de baixa densidade (PEBD – 818) disponível em <http://www.activas.com.br/fichas/PEBD/braskem/bc818.pdf> acesso em jan/2014.
- GARDNER, D.J.; OPORTO, G. S.; MILLS, R. & SAMIR, M. A. S. A. Adhesion and surface issues in cellulose and nanocellulose. *Journal Adhesion Science and Technology*, **22** (5-6): 545, 2008.
- GOFFIN, A. L.; RAQUEZ, J. M.; DUQUESNE, E.; SIQUEIRA, G.; HABIBI, Y.; DUFRESNE, A. & DUBOIS, P. Poly( $\epsilon$ -caprolactone) based nanocomposites reinforced by surface-grafted cellulose nanowhiskers via extrusion processing: Morphology, rheology, and thermomechanical properties. *Polymer*, **52** (7): 1532, 2011.

- GOLDMANN, A. S.; TISCHER, T.; BARNER, L.; BRUNS, M. & BARNER-KOWOLLIK, C. "Mild and sodular surface modification of cellulose via hetero Diels-Alder (HDA) cycloaddition". *Biomacromolecules*, **12** (4): 1137, 2011.
- HABIBI, Y.; LUCIA, L. A. & ROJAS, O. J. "Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical Reviews*, **110** (6): 3479, 2010.
- HASANI, M.; CRANSTON, E. D.; WESTMAN, G. & GRAY, D. G. "Cationic surface functionalization of cellulose nanocrystals. *Soft Matter*, **4** (11): 2238, 2008.
- HUBBE, M. A.; ROJAS, O. J.; LUCIA, L. A. & SAIN, M. Cellulosic nanocomposites: A review. *Bioresources*, **3** (3): 929, 2008.
- IBGE – Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura 2011, disponível em <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/pevs/2011/default.shtm>, acesso em jan/2014.
- IFUKU, S.; NOGI, M.; ABE, K.; HANDA, K.; NAKATSUBO, F. & YANO, H. "Surface modification of bacterial cellulose nanofibers for property enhancement of optically transparent composites: Dependence on acetyl-group DS. *Biomacromolecules*, **8** (6): 1973, 2007.
- JOHAR, N.; AHMAD, I. & DUFRESNE, A. "Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk". *Industrial Crops and Products*, **37** (1): 93, 2012.
- KALIA, S.; KAITH, B. S. & KAUR, I. "Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites - a review". *Polymer Engineering & Science*, **49** (7): 1253, 2009.
- KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P. & BOHN, A. "Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material". *Angewandte Chemie*, **44** (22): 3358, 2005.
- LEE, S. H.; TERAMOTO, Y. & ENDO, T. "Cellulose nanofiber-reinforced polycaprolactone/polypropylene hybrid nanocomposite. *Composites: Part A*, **42** (2): 151, 2011.

- LIN, N.; HUANG, J.; CHANG, P. R.; FENG, J. & YU, J. Surface acetylation of cellulose nanocrystal and its reinforcing function in poly(lactic acid). *Carbohydrate Polymer*, **83** (4): 1834, 2011.
- LOPES, F. F. M.; ARAUJO, G. T.; LUNA, S.; NASCIMENTO, J. W. B. & SILVA, V. R. Modificação das propriedades das fibras de curauá por acetilação. *Revista Brasileira Engenharia Agrícola e Ambiental*, **15** (3): 316, 2011.
- LU, J.; ASKELAND, P. & DRZAL, T. L. Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications. *Polymer*, **49** (5): 1285, 2008.
- LU, P. & HSILH, Y. L. Preparation and properties of cellulose nanocrystals: Rods, spheres, and network. *Carbohydrate Polymers*, **82** (2): 329, 2010.
- MACEDO, V. F. S., Modificação Química de Fibras de Celulose Para a Produção de Novos Materiais Compósitos Bifásicos Monocomponentes. Aveiro, Departamento de Química – UA, 2009. Dissertação de mestrado, 80 p.
- MARTINS, M. A.; TEIXEIRA, E. M.; CORRÊA, A. C.; FERREIRA, M. & MATTOSO, L. H. C. “Extraction and characterization of cellulose whiskers from commercial cotton fibers. *Journal of Materials Science*, **46** (24): 7858, 2011.
- MELO, J. C. P. de, Síntese e Caracterização de Derivados da Celulose Modificada com Anidridos Orgânicos – Adsorção e Termodinâmica de Interação com Cátions Metálicos. Campinas, Instituto de Química – UNICAMP, 2007. Dissertação de mestrado, 95 p.
- MENEZES, A. J.; SIQUEIRA, G.; CURVELO, A. A. S. & DUFRESNE, A. Extrusion and characterization of functionalized cellulose whiskers reinforced polyethylene nanocomposites. *Polymer*, **50** (19): 4552, 2009.
- MESQUITA, J. P. de, Nanocristais de celulose para preparação de bionanocompósitos com quitosana e carbonos nanoestruturados para aplicações tecnológicas e ambientais. Belo Horizonte, Departamento de Química – UFMG, 2012. Tese de doutorado, 165 p.
- MIRANDA, V. R. & CARVALHO, A. J. F. Blendas compatíveis de amido termoplástico e polietileno de baixa densidade compatibilizadas com ácido cítrico. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **21** (5): 353, 2011.

- MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN J. & YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, **40**: 3941, 2011.
- MORÁN, J. I.; ALVAREZ, V. A.; CYRAS, V. P. & VÁZQUEZ, A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose*, **15** (1): 149, 2008.
- MUNARO, M., Desenvolvimento de Blendas de Polietileno com Desempenho Aperfeiçoado Para Utilização no Setor Elétrico. Curitiba, Programa de Pós Graduação em Engenharia – UFPR, 2007. Tese de doutorado, 80 p.
- Norma ASTM D 882 – 09, “Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting” (Método padrão para teste de propriedades de tração de filmes finos), ASTM Internacional, West Conshohocken, PA, 2009.
- PÄÄKKO, M.; ANKERFORS, M.; KOSONEN, H.; NYKÄNEN, A.; AHOLA, S.; ÖSTERBERG, M.; RUOKOLAINEN, J.; LAINE, J.; LARSSON, P. T.; IKKALA, O. & LINDSTRÖM, T. “Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules*, **8** (6): 1934, 2007.
- PAOLI, M. A. D. Degradação e Estabilização de Polímeros, 2ª versão on-line, Chemkeys, 2008. p. 41.
- PASQUINI, D.; TEIXEIRA, E. M.; CURVELO, A. A. S.; BELGACEM, M. N. & DUFRESNE, A. Surface esterification of cellulose fibres: processing and characterisation of low-density polyethylene/cellulose fibres composites. *Composites Science and Technology*, **68** (1): 193, 2008.
- REDIGHIERI, K. I. & COSTA, D. A. Compósitos de polietileno reciclado e partículas de madeira de reflorestamento tratadas com polietileno modificado. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **18** (1): 5, 2008.
- RODIONOVA, G.; LENES, M.; ERIKSEN, O. & GREGERSEN, O. Surface chemical modification of microfibrillated cellulose: improvement of barrier properties for packaging applications. *Cellulose*, **18** (1): 127, 2011.

- ROMAN, M. & WINTER, W. T. Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. *Biomacromolecules*, **5** (5): 1671, 2004.
- ROY, D.; SEMSARILAR, M.; GUTHRIE, J. T. & PERRIER S. Cellulose modification by polymer grafting: A review. *Chemical Society Reviews*, **38**: 2046, 2009.
- SAMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; SANCHEZ, J. Y.; KISSI, N. E. & DUFRESNE, A. "Preparation of cellulose whiskers reinforced nanocomposites from na organic medium suspension". *Macromolecules*, **37** (4): 1386, 2005.
- SANTOS, E. F.; MORESCO, M., ROSA; S. M. L. & NACHTIGALL, S. M. B. "Extrusão de compósitos de PP com fibras curtas de coco: Efeito da temperatura e agentes de acoplamento. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **20** (3): 215, 2010.
- SANTOS, D. B. Propriedades Ópticas de Suspensões Coloidais e Filmes à Base de Celulose. Araraquara, Instituto de Química – UNESP, 2012. Dissertação de mestrado, 86 p.
- SHACKELFORD, J. F., Introduction to Materials Science for Engineers, 3° ed, Maxwell Macmillan International Editions, 1992. p. 487.
- SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C. & MORRILL, T. C. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, 3ª ed., Guanabara II, 1979. p. 81 – 109.
- SIQUEIRA, G.; TAPIN-LINGUA, S.; PEREZ, D. da S. & DUFRESNE, AL. Morphological investigation of nanoparticles obtained from combined mechanical shearing, and enzymatic and acid hydrolysis of sisal fibers. *Cellulose*, **17** (6): 1147, 2010.
- SINFRÔNIO, F. S. M. Avaliação Termoanalítica da Reciclagem de Polietileno e Polietileno Tereftalato Usando Materiais Micro e Mesoporosos. João Pessoa, Programa de Pós Graduação em Química – UFPB, 2006. Tese de doutorado, 127 p.
- SOLOMONS, T. W. G. & FRYHLE, C. B. Química Orgânica 2, 7° ed., Editora LTC, 2002. p. 353 e p. 100.



- SPERLING, L. H. Introduction to Physical Polymer Science, 4<sup>o</sup> ed, John Wiley, 2006. p. 12 e p. 361.
- STENSTAD, P.; ANDRESEN, M.; TANEM, B. S. & STENIUS, P. Chemical surface modifications of microfibrillated cellulose. *Cellulose*, **18** (1): 35, 2008.
- STURCOVÁ, A.; DAVIES, G. R. & EICHHORN, S. J. Elastic modulus and stress-transfer properties of tunicate cellulose whiskers. *Biomacromolecules*, **6** (2): 1055, 2005.
- SUN, X.F.; SUN, X. F.; ZHAO, H. & SUN, R.C. Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. *Polymer Degradation and Stability*, **84** (2): 331, 2004.
- TEIXEIRA, E. M.; PASQUINI, D.; CURVELO, A. A. S.; CORRADINI, E.; BELGACEM, M. N. & DUFRESNE, A. Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch. *Carbohydrate polymers*, **78** (3): 422, 2009.
- TEIXEIRA, E. M.; OLIVEIRA, C. R.; CORRÊA, A. C.; PALADIN, P. & MATTOSO, L. H. C. Nanofibras de algodão obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **20** (4): 264, 2010.
- TEIXEIRA, E. M.; LOTTI, C.; CORRÊA, A. C.; TEODORO, K. B. R.; MARCONCINI, J. M. & MATTOSO, L. H. C. Thermoplastic corn starch reinforced with cotton cellulose nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*, **120** (4): 2428, 2011a.
- TEIXEIRA, E. M.; BONDANCIA, T. J.; TEODORO, K. B. R.; CORRÊA, A. C.; MARCONCINI, J. M. & MATTOSO, L. H. C. Sugarcane bagasse whiskers: Extraction and characterizations. *Industrial Crops and Products*, **33** (1): 63, 2011b.
- TEODORO, K. B. R.; TEIXEIRA, E. de M.; CORRÊA, A. C.; CAMPOS, A.; MARCONCINI, J. M. & MATTOSO, L. H. C. Whiskers de fibra de sisal obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida: Efeito do tempo e da temperatura de extração. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **21** (4): 280, 2011.
- TONOLI, G. H. D.; TEIXEIRA, E. M.; CORRÊA, 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, **89** (1): 80, 2012.

WANG, B. & SAIN, M. Dispersion of soybean stock-based nanofiber in a plastic matrix. *Polymer International*, 56 (4): 538, 2007.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H. & ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, **86** (12-13): 1781, 2007.

YUAN, H.; NISHIYAMA, Y.; WADA, M. & KUGA, S. Surface acylation of cellulose whiskers by drying aqueous emulsion. *Biomacromolecules*, **7** (3):696, 2006.

## ANEXO I

Análise morfológica da superfície dos filmes poliméricos (sem fratura criogênica) (a) PEBD pelete, (b) PEBDproc, (c) PEBD/1WCI, (d) PEBD/3WCI, (e) PEBD/1WCI, (f) PEBD/1WCIMal e PEBD/3WCIMal. Estas imagens foram obtidas por MEV – FEG.

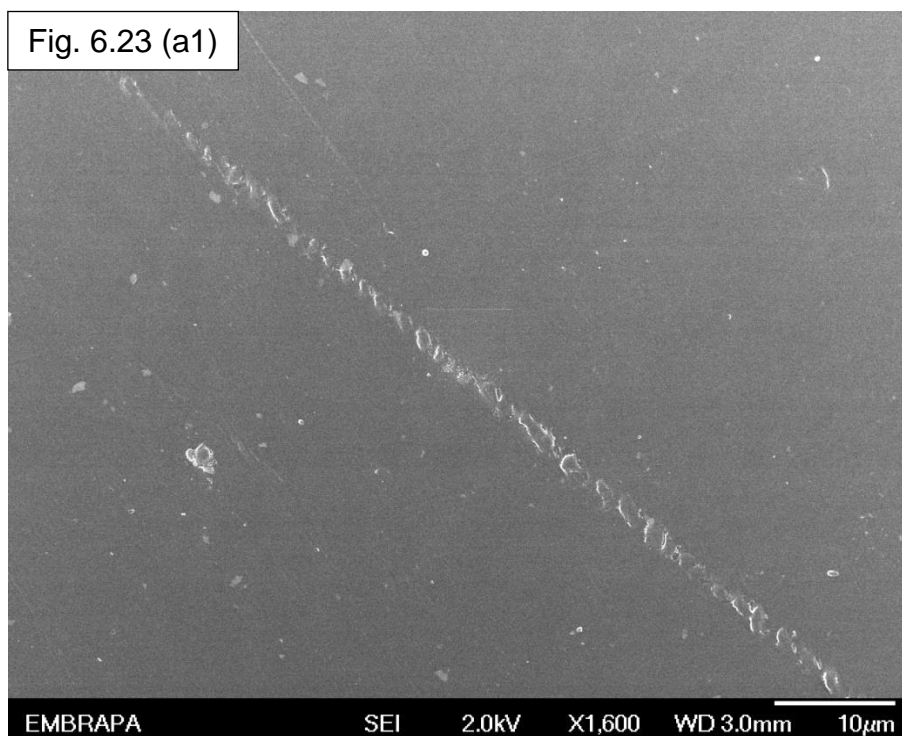


Fig. 6.23 (a2)

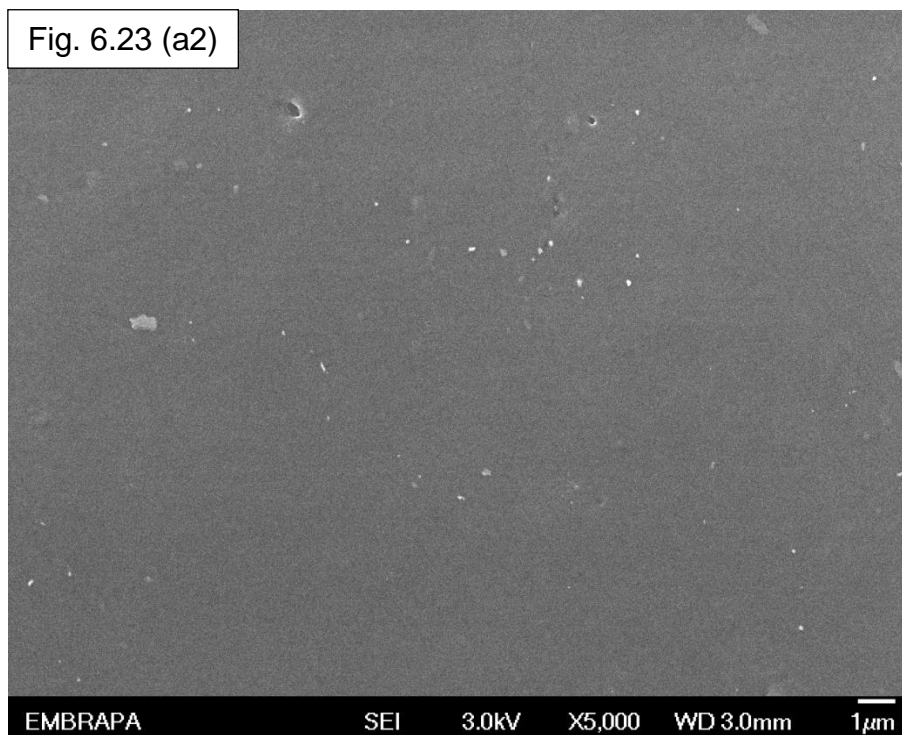
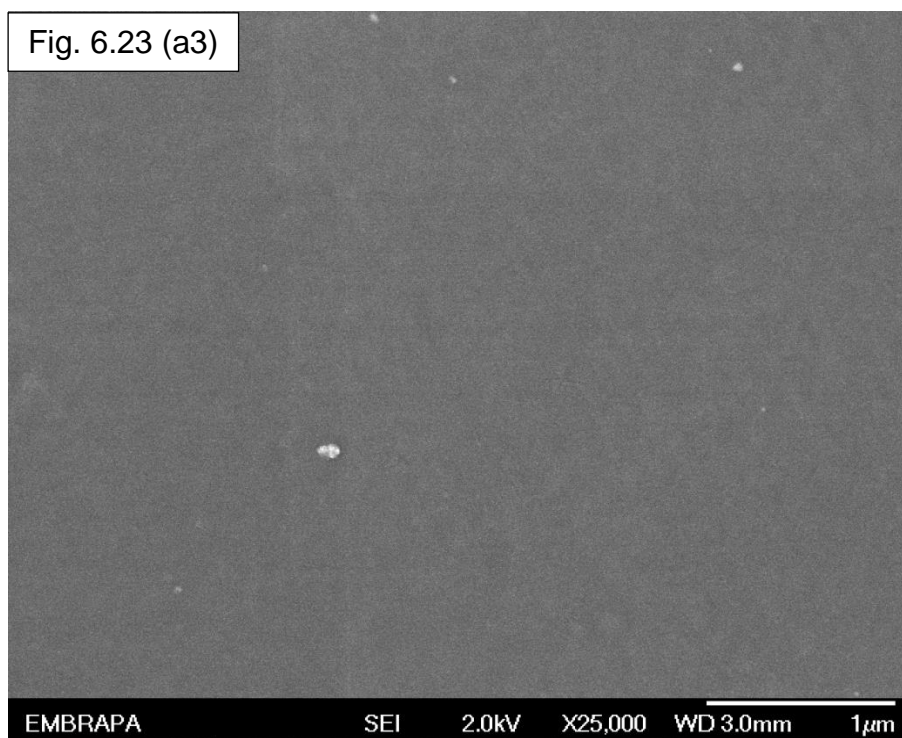


Fig. 6.23 (a3)



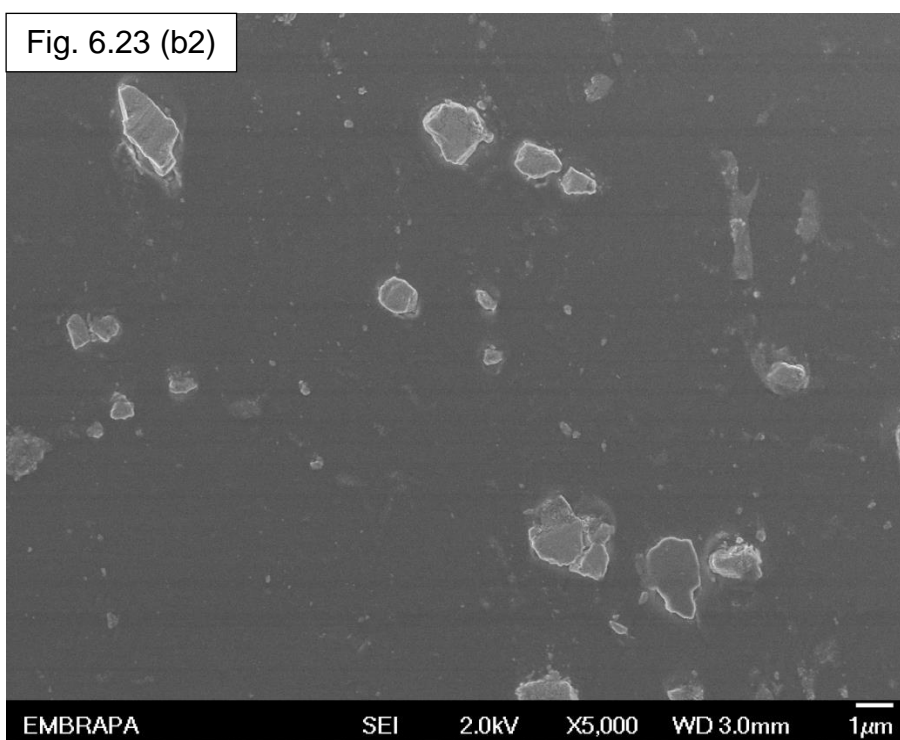
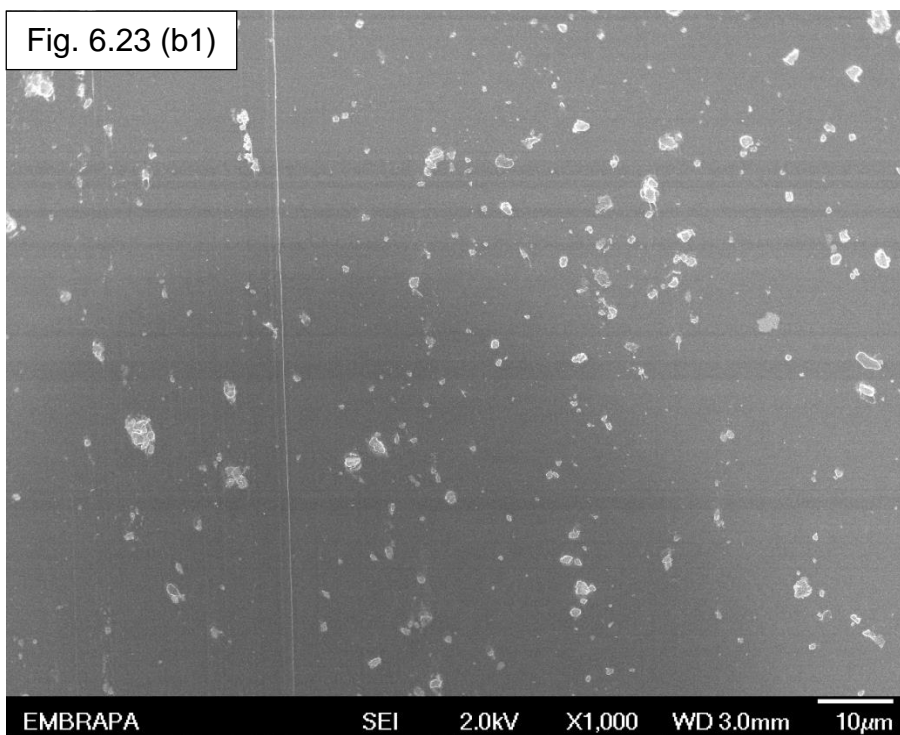


Fig. 6.23 (b3)

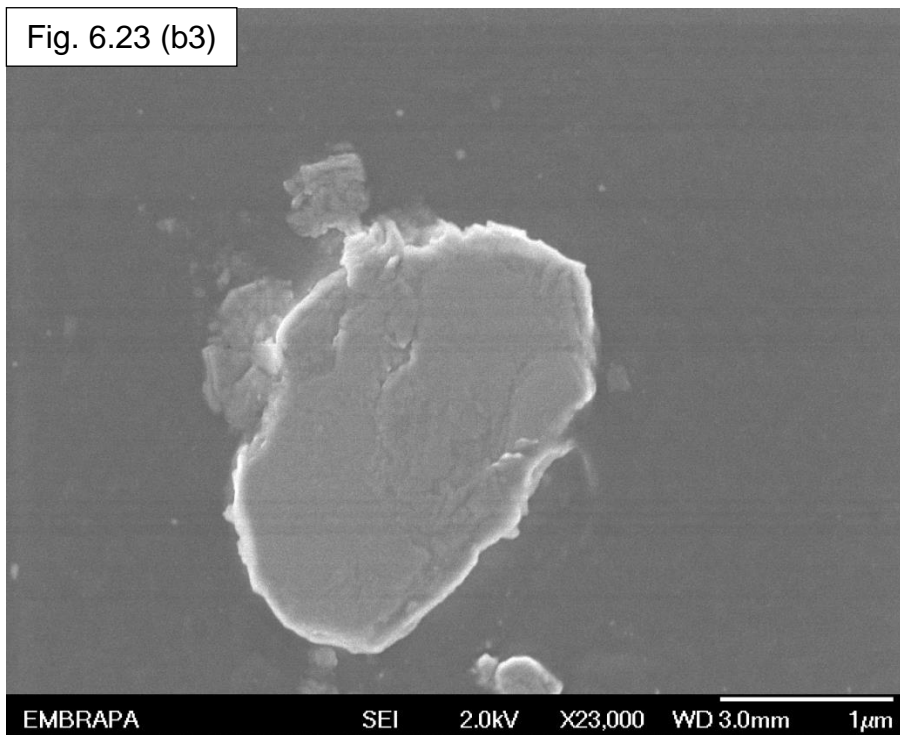


Fig. 6.23 (c1)

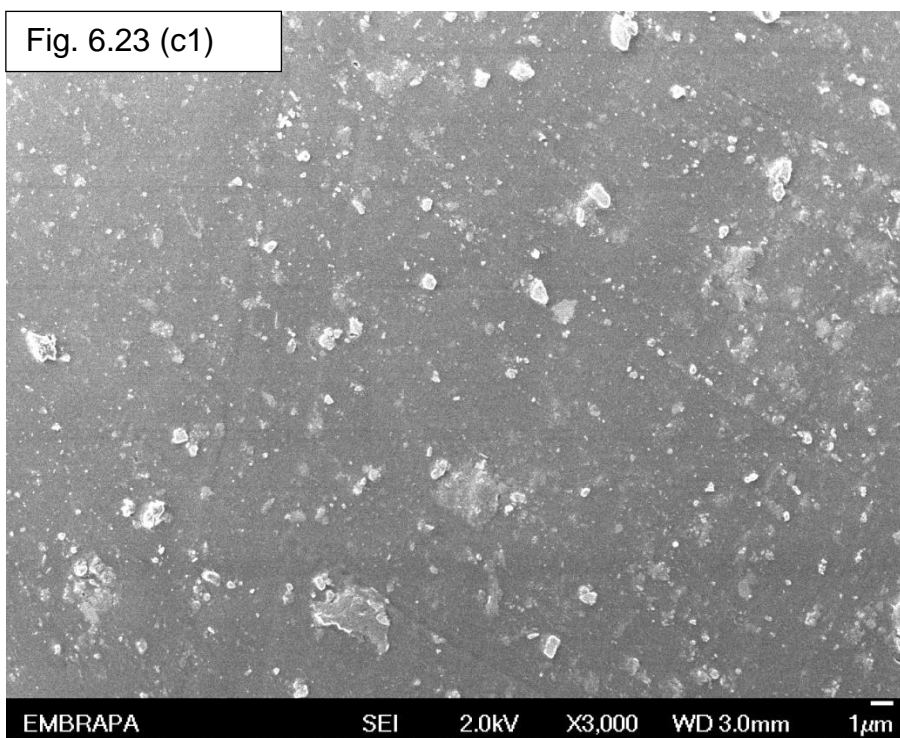


Fig. 6.23 (c2)

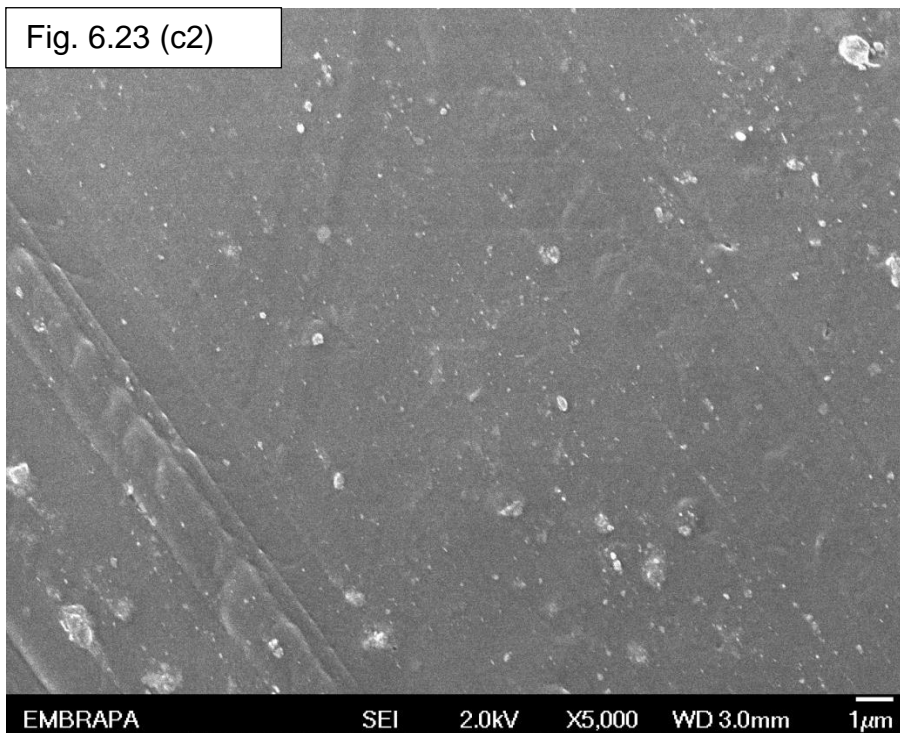


Fig. 6.23 (c3)

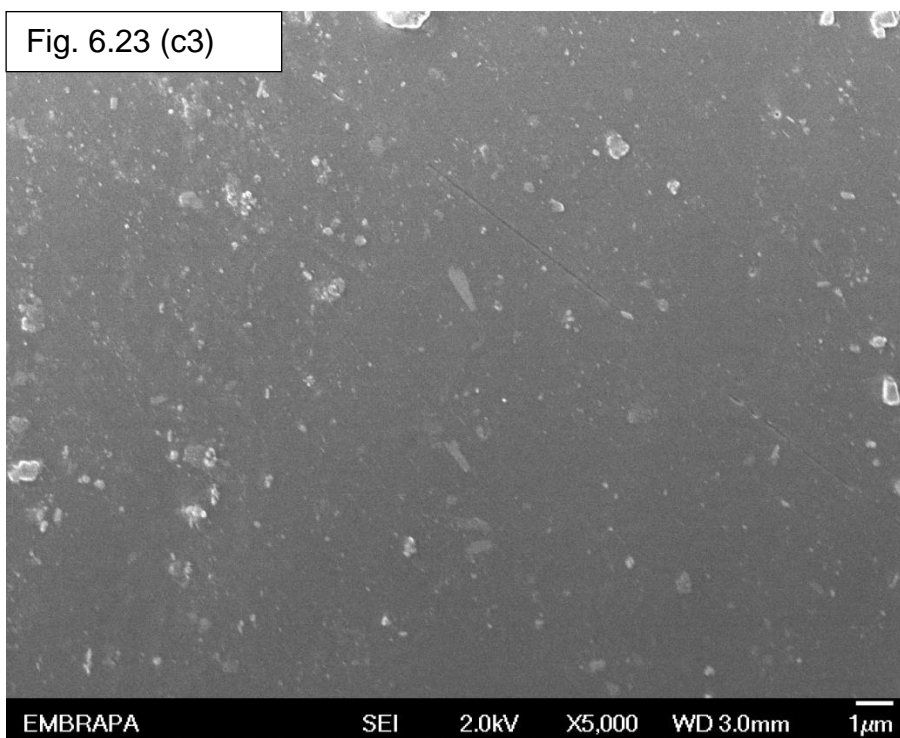


Fig. 6.23 (d1)

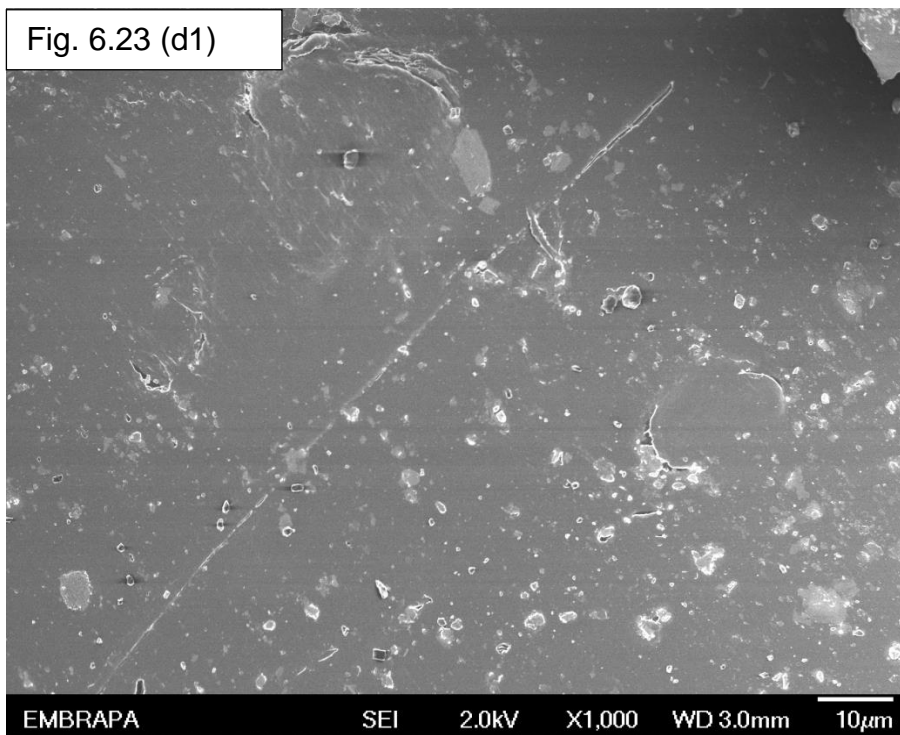


Fig. 6.23 (d2)

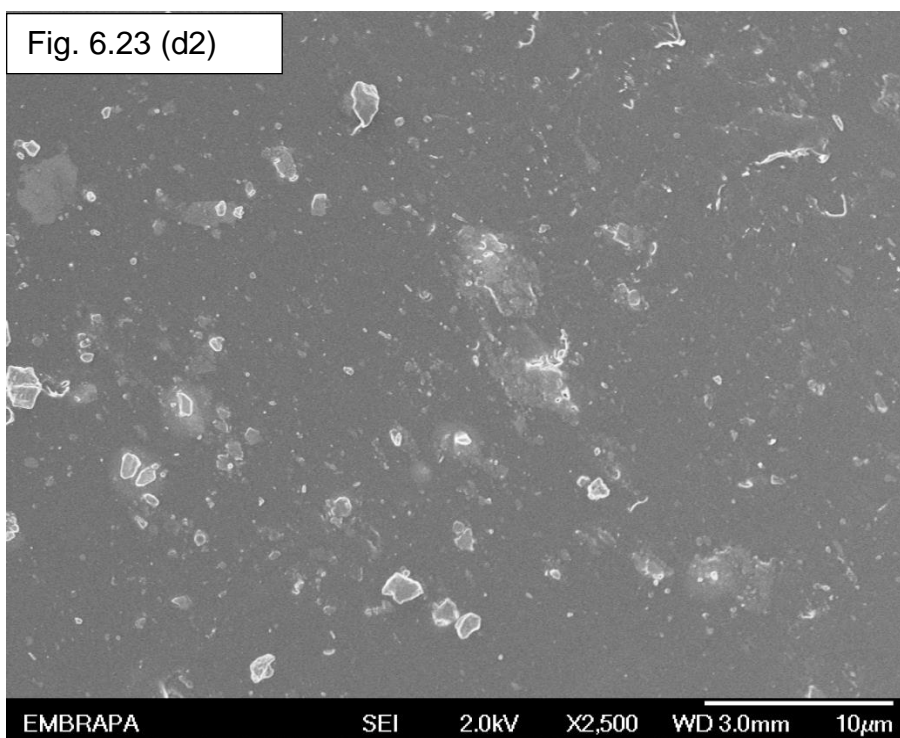




Fig. 6.23 (d3)

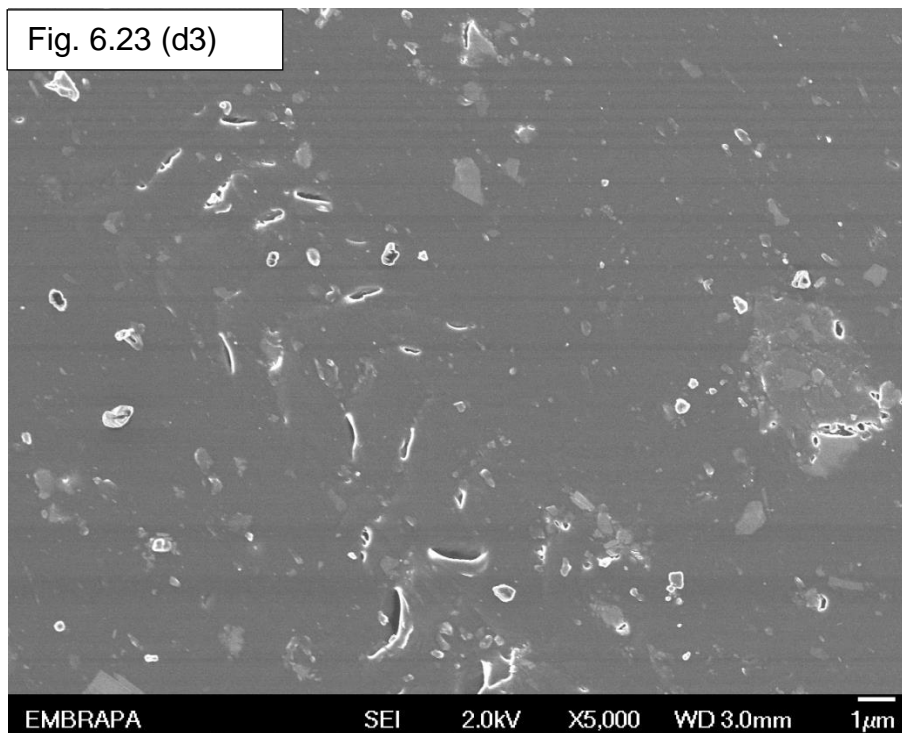


Fig. 6.23 (e1)

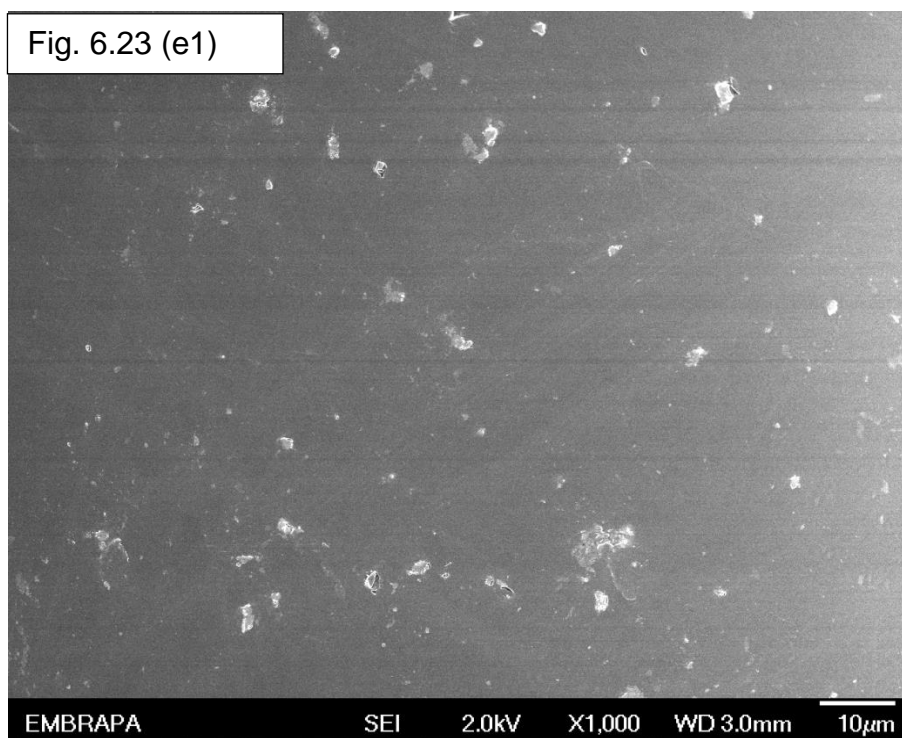


Fig. 6.23 (e2)

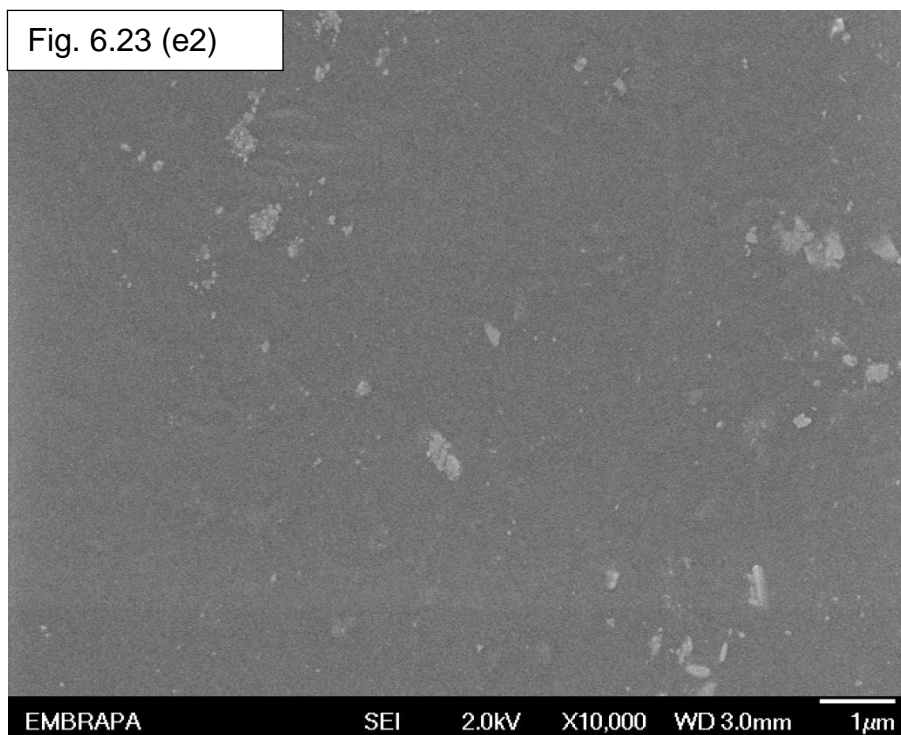


Fig. 6.23 (e3)

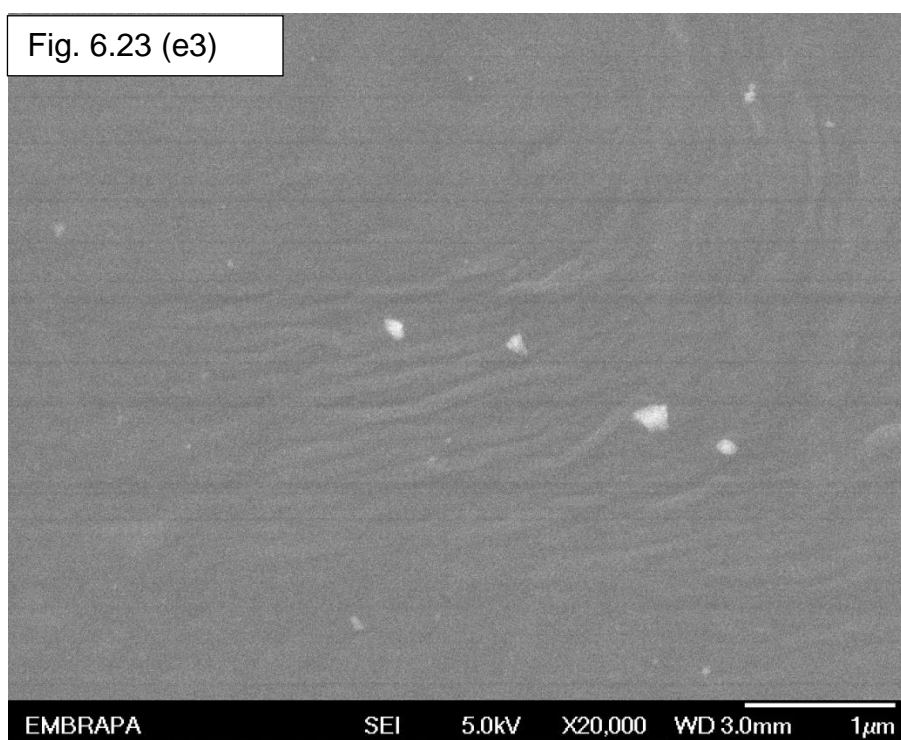


Fig. 6.23 (f1)

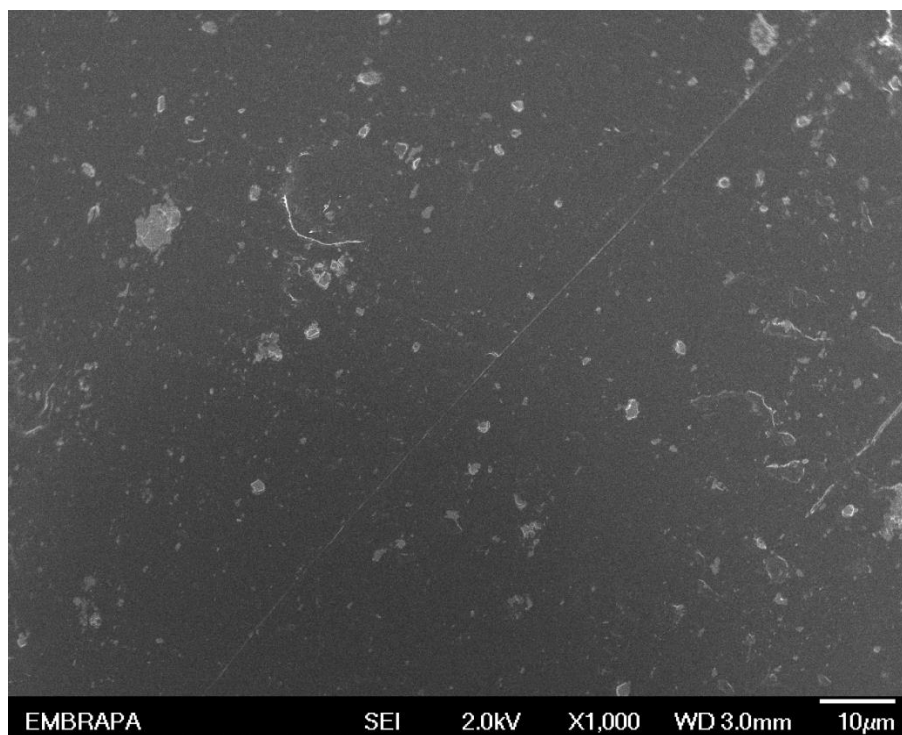


Fig. 6.23 (f2)

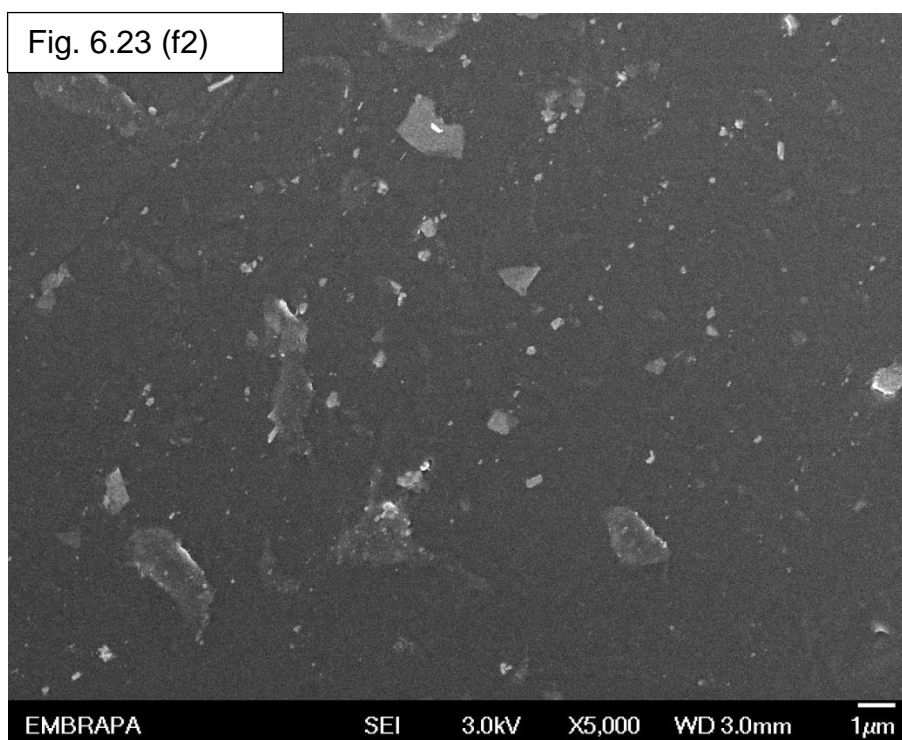


Fig. 6.23 (f3)

