

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

NANOCOMPÓSITOS DE POLI(GLICEROL SEBACATO) REFORÇADOS COM
NANOWHISKERS DE CAROÁ (*Neoglaziovia variegata*) E MACAMBIRA (*Bromelia*
laciniosa)

Murilo José Pereira de Macêdo

João Pessoa PB
Setembro/2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

NANOCOMPÓSITOS DE POLI(GLICEROL SEBACATO) REFORÇADOS COM
NANOWHISKERS DE CAROÁ (*Neoglaziovia variegata*) E MACAMBIRA (*Bromelia*
laciniosa)

Murilo José Pereira de Macêdo

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais
como requisito parcial à obtenção do título de
MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS.

Orientador: Professor Doutor Eliton Souto de Medeiros

Agência financiadora: CNPq/CAPES

João Pessoa PB

Setembro/2013

M141n Macêdo, Murilo José Pereira de.
Nanocompósitos de poli(glicerol sebacato) reforçados com nanowhiskers de caroá (*Neoglaziovia variegata*) e macambira (*Bromelia laciniosa*) / Murilo José Pereira de Macêdo.- João Pessoa, 2013.
94f.
Orientador: Eliton Souto de Medeiros
Dissertação (Mestrado) – UFPB/CT
1. Engenharia de materiais. 2. Caroá. 2. Macambira.
3. Whiskers. 4. Nanocompósitos. 5. Fibras naturais.

UFPB/BC

CDU: 620.1(043)

DEDICATÓRIA

Às pessoas mais importantes para toda a minha vida, meu pai Luiz e minha mãe Amândia (in memoriam) por serem mais do que pais, por serem amigos e sempre a minha base para dar mais um passo à frente.

VITAE DO CANDIDATO

- Engenheiro Químico pela UFCG (2010)

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

NANOCOMPÓSITOS DE POLI(GLICEROL SEBACATO) REFORÇADOS COM
NANOWHISKERS DE CAROÁ (*Neoglaziovia variegata*) E MACAMBIRA (*Bromelia
Laciniosa*)

de autoria de

MURILO JOSÉ PEREIRA DE MACÊDO

submetida à apreciação da banca examinadora do Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPCEM, da
Universidade Federal da Paraíba, como requisito parcial para a
obtenção do título de

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Avaliada e aprovada em 17 de Setembro de 2013 pela banca
examinadora composta por:



Prof. Dr. Eliton Souto de Medeiros
UFPB/PPCEM, Presidente, Orientador



Prof.^a. Dra. Itamara Farias Leite
UFPB/PPCEM, Examinador Interno



Prof. Dr. Jonathan James Blaker
Imperial College London, Examinador Externo à Instituição

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom inigualável da vida, por me guiar nos passos e nas decisões que muitas vezes não foram fáceis e nem diretas...

Ao meu Pai Luiz e a minha mãe Amândia (in memoriam) por me darem uma herança que jamais alguém conseguirá tirar de mim: a educação. Agradeço por eles nunca terem medido esforços para me darem o que eu precisava, muitas vezes abrindo mão de suas próprias vontades por mim. Agradeço por eles fazerem de um pequeno moleque travesso um homem com vontade de lutar e crescer na vida, buscando sempre fazer o certo, mesmo que errando nessa busca, sendo um humano que busca o verdadeiro sentido da vida nas lutas diárias. Agradecimento especial à minha mãe Amândia, que sempre foi um exemplo de busca pelo conhecimento. Ela mostrou, com exemplo de vida, que quando se quer fazer algo, a única alternativa é se destinar e lutar pelo que se quer, sem ter medo das pedras que a vida vai colocar.

Ao meu irmão Álvaro (Alvinho) e à minha irmã Heloiza (Ló), por me darem força e apoio nessa e em tantas outras decisões que tomei, por serem mais que irmãos, serem amigos e confidentes, por nunca desistirem de mim e acreditarem nos meus sonhos junto comigo. A vocês agradeço imensamente o amor e a companhia de uma vida inteira, sem vocês minha vida não seria tão feliz! A você, Alvinho, meu irmão mais velho, sempre meu referencial para seguir, agradeço por você nunca ter desistido de lutar por sonhos que eu, algumas vezes desisti. Obrigado pelo apoio emocional, financeiro e por ser sempre bom comigo...

À minha família, em especial minhas tias Maria e Rita (in memoriam) que, desde o dia em que nasci, estiveram do meu lado cuidando de mim como mães e sempre participando de cada desafio, dificuldade, alegria e tristeza da minha vida.

À minha noiva Manuella, por ser minha eterna companheira em todos os momentos, sejam difíceis ou alegres, por me guiar e sempre tentar me acalmar quando, por vezes, perdi a paciência, pensei em jogar tudo para o ar. Agradeço por me compreender na minha ausência em tantos momentos importantes em nome de algo maior. Agradeço por você ser um anjo de Deus na minha vida, sempre ao meu lado nas decisões e me mostrando quando estava errado e se alegrando nas minhas conquistas. Muito obrigado, meu amor!

Ao professor e amigo Eliton, por ter me dado essa oportunidade de seguir nesse mestrado, por ter acreditado na minha capacidade de desenvolver um projeto e por ter torcido,

juntamente comigo, para que tudo desse certo no início dessa caminhada. Agradeço pelos “puxões de orelha” que foram necessários e por reconhecer quando fiz um bom trabalho. Agradeço pela amizade e por me mostrar caminhos mais sensatos com sua experiência, isso me ajudou muito a chegar aqui nesse nível de estudo e conhecimento.

Aos professores do PPECM por terem aceitado esse novo desafio e terem sido nossos mestres ao longo dessa caminhada. Em especial ao professor Juliano, pela amizade construída ao longo do mestrado, por várias conversas que tanto me fizeram refletir sobre o caminho a seguir e sobre o que é uma pós graduação.

Aos meus amigos de longas datas Daniela Passos, Mitshuia, Rogério e Ranieri (in memoriam), que muito me ajudaram a aprender sobre o que é realmente a amizade. Em especial ao meu amigo Ranieri, que nos deixou tão cedo, seguindo para o caminho de Deus na vida ao lado do Pai eterno. Nossas conversas e sua amizade, meu amigo, jamais serão esquecidas, você era um exemplo de honestidade e humanidade para mim.

Aos meus colegas e amigos da UFPB que entraram nesse barco junto comigo em busca de conhecimento. Juntos, nós conseguimos muitas coisas e isso faz de nós pessoas mais sábias a cada momento. A amizade e o companheirismo de vocês sempre estarão presentes na minha vida. Aquelas dúvidas e medos que nós tínhamos no começo se transformaram em desafios e busca pelo conhecimento. Levarei muitas recordações de todos e também amizades que nasceram aqui.

Aos técnicos e amigos que fazem parte do nosso convívio no laboratório, que tiveram seu papel fundamental na busca por esse conhecimento, em especial aos meus amigos Bruno, Isaque e Joelma, que nunca me deixaram “na mão” quando precisei, por conversas e discussões em torno de algo maior que era a nossa pesquisa. Obrigado por fazerem parte dessa história e terem contribuído com seu tempo se dedicando ao meu trabalho.

Aos “meninos” da iniciação científica que trabalharam ao meu lado, tendo dúvidas, questionamentos, descobrindo coisas juntos e sempre em um clima agradável para trabalhar no mesmo lugar. Em especial a Mario, Marina, Amanda e Neymara. A vocês, o meu muito obrigado!

A CAPES pela bolsa concedida.

Por fim, agradeço a todos que, de maneira direta ou indireta, contribuíram para realização desse trabalho.

NANOCOMPÓSITOS DE POLI(GLICEROL SEBACATO) REFORÇADOS COM
NANOWHISKERS DE CAROÁ (*Neoglaziovia variegata*) E MACAMBIRA (*Bromelia
Laciniosa*)

RESUMO

O objetivo desta pesquisa foi estudar técnicas de obtenção e tratamento de fibras naturais para o desenvolvimento de nanocompósitos com o poli(glicerol sebacato). Nesse trabalho foram investigadas as potencialidades das plantas caroá (*Neoglaziovia variegata*) e macambira (*Bromelia laciniosa*) como fontes de fibras naturais para obtenção de whiskers a partir de hidrólise ácida. As fibras foram obtidas das folhas de ambas, separadas por processamento manual, pré tratadas com água e álcool (lavagens) para retirada de impurezas, tratadas com soluções aquosas de hidróxido de sódio (mercerização) e em seguida tratadas com clorito de sódio (branqueamento), onde se obteve uma massa com alto teor de celulose e então foi tratada com ácido sulfúrico em procedimento de isolamento para a obtenção de whiskers de celulose. As fibras foram caracterizadas por análise química, análise termogravimétrica (TGA), a cristalinidade foi investigada por difratometria de raios-X (DRX) e a morfologia foi investigada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os whiskers obtidos das fibras foram caracterizados por microscopia de força atômica (AFM), por TGA e por DRX. As reações de síntese do poli(glicerol sebacato) (PGS) se deram em temperaturas relativamente baixas (120°C), através da policondensação e em atmosfera inerte de argônio ou nitrogênio, sem o uso de catalisadores externos. Os polímeros e compósitos reforçados com whiskers foram caracterizados por TGA, calorimetria exploratória diferencial (DSC), caracterização mecânica em ensaios de tração e por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). As superfícies fraturadas nos ensaios de tração foram observadas por MEV. Os nanocompósitos apresentaram uma grande variação nas propriedades mecânicas com os teores de fibras, indicando a influência dos whiskers na matriz, aumentando o módulo e a resistência e diminuindo a elasticidade.

Palavras-chave: Caroá, Macambira, Whiskers, Nanocompósitos, Fibras naturais.

NANOCOMPOSITES OF POLY(GLYCEROL SEBACATE) REINFORCED WITH CAROÁ (*Neoglaziovia variegata*) AND MACAMBIRA (*Bromelia laciniosa*) WHISKERS

ABSTRACT

Natural fibers were studied to investigate possibilities and better treatment techniques for the development of nanocomposites with poly(glycerol sebacate) (PGS). In this study, the potential of plants such as caroá (*Neoglaziovia variegata*) and macambira (*Bromelia laciniosa*) was investigated as sources of natural fibers to obtain whiskers by acid hydrolysis. Fibers were obtained from plant leaves of each species were pre-treated with alcohol and water to remove impurities, treated with aqueous sodium hydroxide (mercerization) and then with sodium chlorite (bleaching) before hydrolyzing with sulfuric acid in order to obtain cellulose whiskers. Fibers and whiskers were characterized thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD) and the morphology was analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Atomic Force Microscopy (AFM). Polymers and composites reinforced with whiskers were characterized by TGA, DSC, mechanical (tensile) tests and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). Results show that it was possible to extract whiskers from both natural and macambira and composite properties were dependent on whisker content.

Key Words: Caroá, Macambira, Whiskers, Nanocomposites, Natural fibers

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
SUMÁRIO.....	v
ÍNDICE DE TABELAS	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xi
1. Introdução.....	1
2. Revisão da Literatura.....	3
2.1 Polímeros de fontes renováveis	3
2.2 Fontes de fibras naturais	5
2.3 Macambira	8
2.4 Caroá.....	9
2.5 Compósitos e nanocompósitos	10
2.6 Whiskers de celulose	11
2.7 Nanocompósitos com fibras naturais (whiskers).....	11
3. Revisão bibliográfica específica.....	12
4. Objetivos.....	17
4.1 Geral	17
4.2 Específicos.....	17
5. Materiais e métodos.....	17
5.1 Materiais	17
5.2 Extração e coleta das fibras.....	18
5.2.1 Coleta e limpeza/separação das fibras	18
5.2.2 Moagem das fibras	19
5.2.3 Lavagem para remoção de solventes polares	19
5.2.4 Extração de polissacarídeos.....	20
5.2.5 Remoção de material orgânico não celulósico	20

5.2.6	Mercerização	20
5.2.7	Branqueamento	21
5.2.8	Extração dos whiskers de celulose: processo de isolamento	22
5.2.9	Diálise dos whiskers de celulose	23
5.2.10	Rendimento e teor de fibras na solução	24
5.3	Caracterização das fibras e whiskers	25
5.3.1	Análise química das fibras	25
5.3.2	Análise termogravimétrica (TGA)	27
5.3.3	Difratometria de raios-X (DRX)	27
5.3.4	Caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	28
5.3.5	Microscopia de força atômica (AFM)	28
5.4	Síntese dos polímeros	29
5.5	Preparação dos compósitos	31
5.6	Caracterização dos polímeros e compósitos	32
5.6.1	Análise Termogravimétrica - TGA	32
5.6.2	Calorimetria Exploratória diferencial – DSC	33
5.6.3	Ensaio de tração	33
5.6.4	Espectroscopia na Região do Infravermelho - FTIR	33
5.6.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	33
6.	Resultados e Discussões	34
6.1	Caracterização das fibras	34
6.1.1	Análise química	34
6.1.2	Rendimento da extração	35
6.1.3	Análise termogravimétrica	36
6.1.4	Microscopia de força atômica	42
6.1.5	Difratometria de raios X	45
6.1.6	Microscopia eletrônica de varredura	47

6.2	Caracterização dos polímeros e nanocompósitos.....	51
6.2.1	Análise termogravimétrica – TGA	51
6.2.2	Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC	56
6.2.3	Ensaio de Tração	57
6.2.4	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	60
6.2.5	Microscopia eletrônica de varredura	62
7.	Conclusões.....	64
8.	Referências	65
	ANEXOS	71

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades físicas de polímeros de glicerol obtidos por polimerização em massa .4	4
Tabela 2: Dimensões dos moldes de polímeros.....	30
Tabela 3: Nomenclatura de compósitos de poli(glicerol sebacato) com whiskers.....	32
Tabela 4: Teores de componentes das fibras lignocelulósicas	35
Tabela 5: Temperatura de decomposição inicial para fibras de caroá.....	36
Tabela 6: Temperatura de decomposição inicial para fibras de macambira.....	37
Tabela 7: Caracterização morfológica: dimensões dos whiskers de caroá.....	43
Tabela 8: Caracterização morfológica: dimensões dos whiskers de macambira.....	43
Tabela 9: Índices de cristalinidade para fibras de caroá e macambira	46
Tabela 10: Início de degradação térmica para PGS-caroá.....	55
Tabela 11: Início de degradação térmica para PGS-macambira.....	55
Tabela 12: Temperatura e que ocorre a cura residual do PGS e nanocompósitos.....	57
Tabela 13: Propriedades mecânicas de nanocompósitos de PGS com whiskers de caroá e macambira	59

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de uma fibra lignocelulósica[41].....	7
Figura 2: Macambira no semi-árido brasileiro	8
Figura 3: Caroá natural adulto	9
Figura 4: Estrutura da celulose e suas unidades de repetição[64]	11
Figura 5: Diferentes rotas de uso de glicerol (adaptado) [85]	15
Figura 6: Produção de biodiesel[85].....	16
Figura 7: Esquema básico da geração de glicerol e suas rotas alternativas[87]	16
Figura 8: Etapas do processo (a) planta; (b) folha cortada; (c) folha seca para soltar fibra; (d) folha molhada para processo de desfibrção; (e) fibra de macambira pura; (f) fibra moída; (g) fibra mercerizada; (h) Após branqueamento; (i) whiskers de macambira.....	19
Figura 9: Fibra de macambira mercerizada	21
Figura 10: Fibra de macambira após dois branqueamentos	22
Figura 11: Esquema de banho para extração de whiskers	23
Figura 12: Exemplo de membrana em diálise de celulose	24
Figura 13: Whiskers de celulose dialisados em solução.....	24
Figura 14: PGS sendo retirado do molde após cura	31
Figura 15: Perfil de comportamento térmico das amostras de caroá.....	38
Figura 16: Perfil de comportamento térmico das amostras de macambira	39
Figura 17: Curvas e picos de DTG para amostras de caroá.....	39
Figura 18: Curvas e picos de DTG para amostras de macambira	40
Figura 19: Comparativo da TGA dos whiskers de caroá e macambira.....	41
Figura 20: Comparativo da DTG dos whiskers de caroá e macambira.....	42
Figura 21: AFM de caroá mostrando distribuição de whiskers a 45°C por 60 minutos.....	43
Figura 22: Whiskers de caroá (a) dispersos e (b) aglomerados - 45°C e 60 minutos.....	44
Figura 23: AFM de macambira mostrando distribuição de whiskers a 45°C por 60 minutos..	44
Figura 24: Whiskers de macambira em duas amostras - 45°C e 60 minutos.....	44
Figura 25: Difractometria de raios X para amostras de caroá nos estágios de tratamento.....	46
Figura 26: Difractometria de raios X para amostras de macambira nos estágios de tratamento	47
Figura 27: Caroá (a) sem tratamento e (b) detalhe para região não fibrosa	48
Figura 28: Caroá (a) branqueado e (b) detalhe das fibras sem aglomerantes.....	48

Figura 29: Caroá (a) sem tratamento; (b) mercerizada; (c) 1 branqueamento e (d) 2 branqueamentos.....	49
Figura 30: Macambira (a) sem tratamento; (b) mercerizada; (c) 1 branqueamento e (d) 2 branqueamentos.....	50
Figura 31: Macambira com um branqueamento mostrando feixes de fibras grudados.....	50
Figura 32: Perda de massa do PGS reforçado com whiskers de caroá.....	53
Figura 33: Perda de massa do PGS reforçado com whiskers de macambira.....	54
Figura 34: Curvas de DTG para PGS reforçado com whiskers de caroá.....	54
Figura 35: Curvas de DTG para PGS reforçado com whiskers de macambira.....	55
Figura 36: Curvas de DSC para primeiro aquecimento de PGS-Car.....	56
Figura 37: Curvas de DSC para primeiro aquecimento de PGS-Mac.....	57
Figura 38: Ensaio de tração para compósitos de PGS com whiskers de caroá.....	58
Figura 39: Ensaio de tração para compósitos de PGS com whiskers de macambira.....	59
Figura 40: Corpos de prova de PGS-CNW-Car2,5%.....	60
Figura 41: FTIR do PGS e dos nanocompósitos reforçados com whiskers de caroá.....	60
Figura 42: FTIR do PGS e dos nanocompósitos reforçados com whiskers de macambira.....	61
Figura 43: MEV da superfície de fratura (a) e (b) PGS-00; (c) e (d) PGS-Car5,0%; (e) e (f) PGS-Mac5,0%.....	63

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

Soluções e reagentes

H₂SO₄ – Ácido Sulfúrico

NaOH – Hidróxido de Sódio

NaClO₂ – Clorito de Sódio

HNO₃ – Ácido Nítrico

C₇H₈ - Tolueno

MEK – Solução de Metil Etil Cetona

KOH – Hidróxido de Potássio

HCl – Ácido Clorídrico

Técnicas de Caracterização

DRX – Difração de Raios X

TGA – Análise Termogravimétrica

DTG – Termogravimetria diferencial

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

AFM – Microscopia de Força Atômica

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho na região do Infravermelho com transformada de Fourier

Polímeros e Nanocompósitos

PGS-Poli(Glicerol Sebacato)

PGS-CNW-Car0,5% - Poli(Glicerol sebacato) com 0,5% de whisker de Caroá

PGS-CNW-Car1,0% - Poli(Glicerol sebacato) com 1,0% de whisker de Caroá

PGS-CNW-Car2,5% - Poli(Glicerol sebacato) com 2,5% de whisker de Caroá

PGS-CNW-Car5,0% - Poli(Glicerol sebacato) com 5,0% de whisker de Caroá

PGS-CNW-Mac0,5% - Poli(Glicerol sebacato) com 0,5% de whisker de Macambira

PGS-CNW-Mac1,0% - Poli(Glicerol sebacato) com 1,0% de whisker de Macambira

PGS-CNW-2,5% - Poli(Glicerol sebacato) com 2,5% de whisker de Macambira

PGS-CNW-5,0% - Poli(Glicerol sebacato) com 5,0% de whisker de Macambira

Símbolos e Fórmulas

f_{AV} – Funcionalidade média

p – extensão da reação polimérica

P_c – extensão crítica da reação

X_n – Grau de polimerização numérico médio

N_A – número ácido

1. Introdução

Ao longo dos anos vem se fortalecendo as pesquisas e as buscas por materiais que possam ser utilizados nas mais diversas finalidades sem que haja prejuízos irreparáveis ao ambiente. Com isso surgem as chamadas tecnologias “verdes” que possibilitem a utilização de produtos de menor impacto ambiental [1-5]. Essa tecnologia “verde” remete ao desenvolvimento de processos químicos e produtos que levem a um ambiente mais limpo, saudável e sustentável. Os polímeros tradicionais surgem como os vilões, pois os processos utilizados até então não atendem todos esses requisitos “verdes”. Os itens mais relevantes são a sua não-biodegradabilidade e por serem oriundos de fontes não-renováveis [6-9].

Fibras celulósicas vêm sendo estudadas por seu potencial na aplicação de materiais compósitos, servindo de reforço para as matrizes, formando materiais com uma melhor característica mecânica e química, além de serem mais facilmente biodegradáveis. As fibras naturais são constituídas, basicamente, por celulose, hemicelulose e lignina. A celulose normalmente é o seu principal componente. Devido ao alinhamento das moléculas de celulose formando regiões cristalinas fibrilares, que são ligadas entre si por regiões amorfas, é possível separar (isolar) as regiões cristalinas através de tratamentos com ácidos fortes como os ácidos clorídrico (HCl) e sulfúrico (H₂SO₄). Estes ácidos removem, através de um processo chamado de hidrólise ácida, as partes amorfas para produzir nanofibras com diâmetro de 4 a 20 nm e razão de aspecto (relação comprimento/diâmetro) de 1 a 1000 vezes. É importante ressaltar que esse processo, se não for controlado, pode também remover os whiskers. Essas nanofibras de celulose, também conhecidas *whiskers* de celulose têm sido bastante exploradas na obtenção de nanocompósitos com matrizes poliméricas [10-14].

Um dos principais objetivos, se não o mais importante, é a substituição de materiais sintéticos que não trazem efeitos ambientais agradáveis. Essa substituição é uma possibilidade bastante atraente, principalmente pelo fato de fibras assim serem biodegradáveis, atóxicas, de fonte renovável e apresentar baixo custo, o que condiz com os atuais esforços de proteção ao meio ambiente. As fibras lignocelulósicas provocam pouco dano aos equipamentos durante os métodos convencionais de processamento de polímeros, quando comparadas às fibras inorgânicas (fibras de vidro e asbesto, por exemplo), e possuem também menor densidade, que é um fator interessante no que diz respeito aos novos materiais, que se espera melhor desempenho com menor peso. As fibras podem receber tratamentos e modificações químicas para que seja obtida a celulose do seu interior. Esses processos são a mercerização e o

branqueamento, que serão detalhados mais adiante. Após tais tratamentos a fibra fica em condições para que se possa obter a celulose cristalina na forma de whiskers ou nanofibra, porém é necessário que se faça um processo de hidrólise, que consiste na destruição das regiões amorfas ao redor e entre as microfibrilas de celulose [4].

Além das fibras, outro componente está sendo investigado quanto à sua potencialidade para a produção de polímeros, que é o glicerol. Este, por sua vez, pode ser obtido através de reações de produção do biodiesel, uma vez que o glicerol é um subproduto desta reação. No ano de 2009 era estimada uma produção de 760 milhões de litros de biodiesel, e com isso gerado cerca de 76 mil toneladas de glicerol. Tem-se que esse volume gerado é alto, e a parte reaproveitada é relativamente baixa, uma vez que ainda se torna limitada alguma aplicação industrial (larga escala) deste produto. Dessa forma, estudos visando novas aplicações que abram novos mercados consumidores de glicerina têm sido altamente desejados e vêm cada vez mais desafiando cientistas de praticamente todas as áreas do conhecimento [15], assim o glicerol precisa, a cada dia, ser estudado com a intenção de usar como matéria-prima para produtos que podem ter valor comercial relevante e que possa ser produzido em escala industrial. O termo glicerina aplica-se à purificação de compostos comerciais que contém normalmente quantidades maiores ou iguais a 95% de glicerol [16].

O glicerol pode ser usado como monômero em processos de síntese de polímeros, e isso pode ser feito adicionando este a alguns ácidos carboxílicos ou dicarboxílicos, formando matrizes poliméricas, como poliésteres usados na produção de compósitos com características e propriedades competitivas no mercado atual. Estas sínteses vêm sendo estudadas e já mostram alguns resultados interessantes, no que diz respeito ao comportamento do produto obtido (polímero de glicerol) [17-19].

Há a possibilidade de sintetizar vários polímeros a partir do glicerol e de ácidos, formando poliésteres e outros tipos de polímeros. Sendo assim, existe uma quantidade relevante de ácidos que podem ser usados na reação com alcoóis para a produção de polímeros tanto lineares, ramificados, termorrígidos, termoplásticos e elastômeros. Alguns exemplos incluem os ácidos malônico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico e azeláico, certos aminoácidos, assim como outros ácidos encontrados na natureza [17, 20, 21].

2. Revisão da Literatura

Neste capítulo serão abordados assuntos diretamente ligados com o uso e o conhecimento de materiais provenientes de fontes renováveis, desde as fibras naturais já estudadas e suas propriedades, como os polímeros que foram sintetizados a partir de componentes já estudados anteriormente.

2.1 Polímeros de fontes renováveis

A crescente demanda de materiais para aplicações industriais vem crescendo de maneira exponencial nos últimos anos, especialmente quando essa aplicação une produtos sintéticos com materiais provenientes de fontes renováveis, para que o uso e aplicação sejam perenes e esteja em sintonia com o desenvolvimento e renovação do ambiente. Outro interesse também muito observado é no que diz respeito ao uso de rejeitos industriais e reaproveitamento de materiais que surgem como subprodutos em plantas de alta produção, como é o caso do biodiesel que gera uma quantidade relativamente alta de glicerol, através de sua obtenção [22, 23].

Estudos mostram a adição de componentes renováveis nas reações de polimerização conhecidas, como o caso do polietileno tereftalato (PET), onde foi estudada a sua polimerização usando o glicerol como comonômero, visando um melhoramento em algumas de suas propriedades [24].

Muitas pesquisas vêm dando bastante atenção à preparação de novos polímeros ramificados de glicerol, como também observando novas propriedades, dado que a sua trifuncionalidade (três grupos funcionais) permite a obtenção de estruturas ramificadas com interesse em vários setores da indústria de polímeros, biopolímeros e de nanocompósitos, como mostrado na Tabela 1. Essas novas aplicações, como suporte para crescimento de tecidos biológicos, biossensores e sensores no geral, são interessantes, porém utilizam um volume relativamente pequeno do glicerol excedente da indústria de fabricação de biodiesel, que é a principal origem desse material. Assim, as pesquisas voltadas para a síntese e caracterização de polímeros de glicerol viabilizarão soluções alternativas para o uso do glicerol proveniente de subprodutos do biodiesel em uma escala maior, além de proporcionar o desenvolvimento de novos materiais, sendo uma das rotas de solução para o excedente de glicerol atualmente gerado.

Tabela 1: Propriedades físicas de polímeros de glicerol obtidos por polimerização em massa

Propriedade física	Vantagem potencial
Viscosidade relativamente baixa	Processabilidade mais fácil
Alto teor de cadeias amorfas	Alta reatividade
Mais grupos terminais	Maior controle das propriedades
Solubilidade maior	Maior versatilidade de processamento
Arquiteturas tridimensionais inéditas	Novas propriedades
Grande número de grupos funcionais	Funcionalização mais fácil

Outra característica importante que vale salientar é o fato de muitos dos ácidos com os quais o glicerol tem a possibilidade de reagir e formar polímeros têm seu custo razoavelmente reduzido, devido a melhoria dos processos convencionais e outras formas de obtenção, como processos de fermentação mais eficientes [25]. É normal observar que a produção pode chegar a exceder a demanda, e isso gera um excesso enorme de material não utilizado. Para se ter ideia dessa situação, a indústria cítrica, que produz uma grande quantidade de citratos por ano proveniente do processo de extração de suco de laranja, entretanto, apenas uma parte processada é vendida como ácido cítrico para as indústrias alimentícias e de medicamentos, enquanto que a outra parte permanece sem um mercado consumidor forte, sendo aí uma opção para esse material [26].

Reações como policondensação de glicerol e ácidos (ou seus respectivos anidridos) são relativamente simples de execução, dado que não precisa ficar adicionando componentes ao longo da reação e podem usar apenas a temperatura como catalisador. Por outro lado, é necessária uma atenção maior para manter o equilíbrio estequiométrico das espécies reagentes e usar atmosfera inerte como nitrogênio ou argônio para evitar a degradação térmica durante a síntese, observada em temperaturas entre 120 e 250°C. Estes poliésteres podem ser produzidos a partir da reação do glicerol com vários ácidos como, por exemplo, ácidos dicarboxílicos e aminoácidos com a liberação de substâncias de baixa massa molar como água e HCl, dependendo da composição de cada monômero em questão [27-29]. É importante notar que trabalhar com o glicerol, dado que sua funcionalidade é três (trifuncional), necessita de um acompanhamento da evolução no meio reacional, evitando assim uma cura prematura. Tal acompanhamento pode ser feito por titulação em intervalos regulares para a obtenção do número ácido, que pode ser previamente determinado para aquele sistema, através de cálculos teóricos usando-se equações de Flory [30]. Esta equação para a polimerização do PGS se

encontra no Anexo I. Este valor é observado de forma decrescente ao longo do meio reacional e tende a atingir o valor teórico encontrado, e como ele tem relação direta com o grau de polimerização, funciona como indicativo do momento onde a reação começa a reticular, ou o ponto de gelação (*gel point*) [27, 30].

Poliésteres de glicerol e ácidos dicarboxílicos de cadeia longa (C₆-C₁₄) possuem deformação elevada e comportamento borrachoso, enquanto que os polímeros de C₃-C₅ são gradativamente mais rígidos quando se diminui o tamanho da molécula. Por outro lado, quanto menor o diácido ou seu derivado, maior será o número de grupos éster e, por conseguinte, o polímero será mais hidrofílico e susceptível a degradação hidrolítica [27, 30].

Alguns estudos preliminares têm mostrado que a polimerização do glicerol com ácido cítrico produz um polímero que, dependendo das condições experimentais usadas, pode ter uma absorção de água maior que 100%. Tal absorção provoca um inchamento típico de hidrogéis, que são polímeros que podem ser usados em aplicações como em dispositivos de liberação controlada para medicamentos e nutrientes de plantas e também na engenharia de tecidos para a fabricação de órgãos artificiais [31, 32].

Em 1988, Pramanick e Ray [33, 34] produziram um polímero biocompatível a partir de ácido cítrico e glicerol. Sabe-se que uma das características mais interessantes desse tipo de polímero é o fato de ter uma adesão relativamente boa aos sistemas biológicos, sendo um grande potencial em sistema de liberação controlada e em suporte para crescimento de tecidos. Além disso, também sintetizaram um polímero que tinha por base o ácido aspártico, junto ao glicerol. Neste polímero era observado que se degradava em suspensões aquosas na presença do fungo *Aspergillus Niger*. Eles sugeriram que um uso interessante desse polímero poderia ser em sistemas transportadores (carreadores) de medicamentos. Em 2006 cientistas reportaram que outro polímero, dessa vez sintetizado com glicerol e ácido sebáico, podem ser hemocompatíveis, sendo uma promessa para aplicações de engenharia de tecidos vasculares [35]. Estes estudos mostram como a partir da composição relativa dos constituintes é possível a obtenção de polímeros com a mais diversificada gama de propriedades, podendo ter aplicações nobres e com características controladas.

2.2 Fontes de fibras naturais

As fibras naturais provenientes de vegetais contêm basicamente celulose e lignina, além de hemicelulose, elas são chamadas também de fibras lignocelulósicas e constituem uma

espécie de biopolímero, ou polímero de ocorrência natural. Tem-se que estes são os constituintes básicos da parede celular, além de serem os maiores responsáveis pela determinação das propriedades físicas e químicas, como biodegradabilidade, reação aos ácidos e às bases [36-38].

Dos constituintes da fibra vegetal, o principal deles é a celulose, que é um tipo de polissacarídeo linear, que constitui um tipo único de glucose com fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$, em relação ao comportamento, as propriedades mecânicas vem a depender do tipo de celulose, dado que a geometria de cada uma é bem peculiar e pode modificar essas características. O outro componente principal, a hemicelulose também é um polissacarídeo, mas a diferença básica entre a celulose é que é constituída por vários açúcares e são ramificados e as cadeias são menores. O outro componente, a lignina, é um polímero ramificado que tem uma composição química bem complexa e estudos ainda estão sendo realizados para a sua total caracterização. A lignina, na sua organização de cadeias, normalmente é quem dá as características de firmeza e resistência da fibra celulósica [39, 40].

Plantas que possuem em sua composição fibras naturais são abundantes nos países com potencial agrícola como Brasil, Índia, Sri Lanka e alguns países africanos. Porém, a maior parte do uso das fibras naturais ainda é em aplicações convencionais e manuais como, por exemplo, na produção de fios para cordoalhas, sacarias e tecidos. Aliada a uma incessante busca por materiais que não agridam ao ambiente e ainda assim possam substituir os materiais tradicionais, as fibras naturais surgem como principais candidatas e, de maneira especial, algumas mais simples de se obter e de processar. Uma das formas de se ter despertado o interesse por essas fibras se dá ao fato de algumas vantagens básicas sobre as sintéticas, como baixa densidade, abundância, renovabilidade e atoxicidade [6-9].

Uma fibra celulósica derivada de vegetais é composta diferentes partes, cada uma com uma propriedade e aparência que a caracteriza, sendo uma parede primária, seguida de uma parede secundária bem mais volumosa, uma parede terciária e o lúmen. Essas paredes são formadas de várias camadas de estruturas fibrilares, formando um feixe de fibrilas alinhadas. A diferença constitucional entre elas pode ser notada, por exemplo, da parede primária, que contém fibrilas com estrutura reticulada, para a secundária, onde essas fibrilas se dispõem em espiral em relação às células axiais com um ângulo em torno dos 40° (sisal). Em uma análise mais interior, na parece terciária, que é a mais fina e mais profunda, aparecem as fibrilas paralelas às células axiais, como pode ser observado no esquema da Figura 1. Essas fibrilas possuem espessura de cerca de 20nm e no seu interior surgem as cadeias de celulose, bem

mais finas, com espessura de 0,7nm por alguns micrômetros de comprimento. O comprimento pode variar a depender da disposição da cadeia na parede terciária [41].

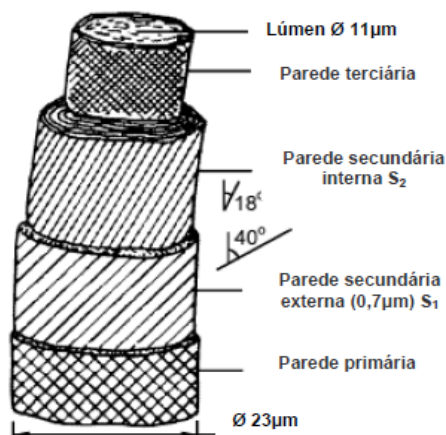


Figura 1: Esquema de uma fibra lignocelulósica[41]

Do ponto de vista biológico, no desenvolvimento da plantas utilizando as reações de fotossíntese para a produção de biomassa ocorre a formação de celulose e hemicelulose, obtidos a partir de reação de polimerização natural de carboidratos [42]. Outro componente importante na manutenção natural da planta é a lignina, que junto com a hemicelulose, compõem a parte mais externa da fibra e servem como uma espécie de barreira contra a ação de microorganismos, sendo uma espécie de cobertores para a celulose. Este, por sua vez, como está protegido, surge como possível de se cristalizar e organizar [4].

Uma fibra é constituída basicamente de celulose, hemicelulose e lignina. Associados a esses pode haver também alguns carboidratos simples como terpenos, alcaloides, saponinas, polifenólicos, gomas, resinas e graxas [43, 44]. Normalmente, em plantas típicas lenhosas de porte médio a grande, a composição se dá por cerca de 40 a 50% de celulose, 20 a 30% de hemicelulose e cerca de 25% de lignina, sendo o restante dos demais constituintes, que vão depender do local, do solo e das condições de vida da planta [45].

Estudos recentes, publicados em 2008, indicam o conhecimento de um grande número de plantas que podem ser fontes de fibras naturais. Como exemplo pode ter plantas como sisal, coco, rami, curauá, bagaço de cana de açúcar, soja, açaí, entre outras [7]. Além dessas temos outras mais específicas da região do semiárido, como a macambira e o caroá. Outra planta que está sendo estudada por suas fibras é o Kapok (*Ceiba pentandra*), que possui uma fibra muito leve e com grande potencial de exploração, que é proveniente do Sri Lanka e Índia, mas que hoje também é encontrada no Brasil [46].

2.3 Macambira

A macambira (*Bromelia laciniosa*) é uma planta brasileira pertencente à família das bromeliáceas, que por sua vez fazem parte do gênero Bromélia. Ela está presente no semi-árido do Brasil e pode ser encontrada da Bahia até o Piauí, sendo exclusivamente dessa região, uma vez que o clima e o solo da região do semi-árido possuem as características necessárias para seu desenvolvimento. Seu aspecto físico mostra raízes finas, caule de forma cilíndrica e folhas distribuídas em torno do caule. Em relação ao tamanho da planta, depende das condições onde ela se desenvolve. Já o seu fruto consiste de uma baga de três a cinco centímetros de comprimento e diâmetro variando de 10 a 20 milímetros. Suas folhas podem atingir mais de um metro de comprimento por vinte centímetros de largura (Figura 2), tem espinhos duros e um rizoma que fornece uma forragem de ótima qualidade [47, 48].

As fibras da macambira são retiradas de suas folhas, mais especificamente do limbo dessas em um processo bastante primitivo e simples, que consiste em dar golpes de facão e arrancar as folhas com as mãos. Em seguida deve retirar os espinhos para facilitar a obtenção da fibra interna. Após retirar os espinhos várias folhas são juntas e ficam em processo de maceração por alguns dias até que as partes fermentáveis (mais externas) amoleçam. Em seguida elas retiradas da maceração, batidas, espremidas para retirar o excesso de líquido presentes e então colocadas para secar ao sol naturalmente [47].

Um dos estados que possui uma grande variedade e quantidade de plantas de macambira é o Ceará, na região entre 100 e 400 metros de altitude. Essa planta tem uma grande quantidade de amido, quase 65%, e por conta disso, é bastante utilizada na alimentação dos animais e também como complemento na alimentação humana [49].



Figura 2: Macambira no semi-árido brasileiro

2.4 Caroá

O caroá [*Neoglaziovia variegata* (Arr. Cam.) Mez] é uma planta pertencente bromeliácea endêmica da Caatinga, distribuída por toda a região que compõe o semi-árido brasileiro. Assim como a Macambira, o Caroá também é uma típica planta do Brasil, que tem seu nome originado do tupi *karawã*, que significa talo com espinho, dado a sua disposição de folha de forma arredondada com espinhos dispostos por toda a sua extensão [50]. Em relação ao aspecto de distribuição das folhas, elas possuem aproximadamente um metro de comprimento por quatro centímetros de largura, mostrado na Figura 3, podendo haver variações, isso devido ao solo em que está presente, variações climáticas e quantidade de água que a planta absorveu no seu desenvolvimento.

Economicamente, em meados do século XX, a importância do Caroá se deu pela sua possibilidade de ser usado como fibras têxteis e na produção de cordas trançadas, conhecidas como “cordas de caroá”, amplamente utilizadas por serem resistentes em relação a outras fibras já conhecidas nesse tempo, entretanto a sua expansão e exploração foi aos poucos reduzindo dado o surgimento de fibras sintéticas, que eram mais fáceis de se produzir, do ponto de vista industrial. Após esse momento, sua exploração ficou restrita a pequenos artesãos que usavam suas fibras (cordas) para a confecção de chapéus, bolsas, componentes de calçados artesanais etc. [14].

Além de aplicações para elaboração de materiais e uso artesanal, o caroá também é usado em medicina natural, como digestivo, depurativo, além de outras funções, pois faz o uso da enzima “bromelina” na atuação de regulação do organismo [51].



Figura 3: Caroá natural adulto

2.5 Compósitos e nanocompósitos

Em uma definição geral, os compósitos são obtidos pela combinação de dois ou mais materiais e que apresentam fases distintas e combinados de forma a adquirir estruturas que possam manter as propriedades de cada componente e ainda melhorar a característica de um individual [52].

Para a realidade atual, os compósitos existem com o mesmo princípio, porém com detalhes técnicos e características mais desenvolvidas, dado que são conhecidas as propriedades físicas e químicas dos componentes de uma maneira mais aprofundada. Os compósitos são materiais que possuem duas ou mais fases distintas, com diferentes propriedades físicas e químicas. De maneira individual os elementos que compõem um compósito mantêm suas características individuais, entretanto quando são misturados formam um novo material com propriedades novas, independente daquelas anteriores. Normalmente são apresentados como uma matriz associada a um reforço, que pode ser um polímero, um metal ou uma cerâmica (matrizes) e fibras, partículas e cargas em geral, como reforço [53].

Assim como os compósitos normais, os materiais conhecidos como nanocompósitos são estruturas multifásicas formadas por duas ou mais fases distintas que se separam por uma interface. A diferença entre elas está que a matriz é formada pela fase contínua e a outra, que pode ser reforço ou carga, é a fase dispersa. Daí, a principal diferença em termos físicos e aspecto de dimensão, os nanocompósitos apresentam dimensões em escala nanométrica de pelo menos um de seus constituintes. Sendo assim, um dos componentes – o fibroso ou reforço – deve possuir pelo menos uma de suas dimensões da ordem de 100 nm de tamanho [54]. Vale salientar que essa diferença não é apenas de tamanho reduzido. Esse tamanho faz com que as propriedades encontradas são únicas e normalmente não são observadas nos componentes macrométricos, sendo um tipo diferente de material obtido após o processamento [11, 55, 56].

Essa nova “classe” de materiais teve um marco inicial na década de 80 através do laboratório de pesquisa da Toyota, que começou a processar nanocompósitos de poliamida com argila. Após esse início uma atenção bem maior está sendo dada a estes materiais, como por exemplo, os que são desenvolvidos com silicatos em camada, que tem uma aplicação interessante para a substituição de cargas convencionais e já estabelecidas, como o caso do negro de fumo, oriundo do petróleo [57-61].

2.6 Whiskers de celulose

Os *whiskers* de celulose estão presentes na sua estrutura de vários organismos, desde algas marinhas, árvores e plantas [62]. A celulose é um polímero natural e é o componente orgânico mais abundante do planeta. Uma análise química permite definir a celulose como sendo uma repetição de duas moléculas de glucose que são eterificadas por ligações glucosídicas, também chamadas de celobiose, como pode ser visto na Figura 4. Esse grupo contém seis hidroxilas em sua composição, permitindo formação de ligações de hidrogênio intramolecular e também intermolecular. Em termos de solubilidade, devido a este tipo de ligação de hidrogênio, normalmente a celulose forma cristais insolúveis na maioria dos solventes orgânicos e também insolúvel em água [4, 39, 63, 64]. Em relação à disposição dos componentes na cadeia polimérica, ela se apresenta com uma estrutura linear, logo, se torna fibrosa facilmente.

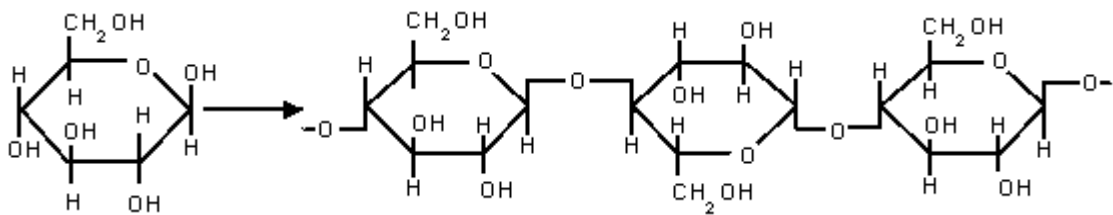


Figura 4: Estrutura da celulose e suas unidades de repetição[64]

Como as nanofibras (*whiskers*) de celulose podem ser obtidas de diversas fontes com características distintas, é comum observar resultados diferentes em processos de isolamento, dando origem a alguns polimorfos de celulose. Sendo assim, cada fonte de material celulósico poderá resultar em uma nanofibra com característica única e peculiar a ela, sendo assim vários tipos de reforços podem ser encontrados em pequenas amostras de fibras de Caroá e Macambira, que são apenas duas dentre tantas possíveis de fornecer celulose para isolamento de *whiskers* [4, 11].

2.7 Nanocompósitos com fibras naturais (*whiskers*)

Os materiais compósitos de matriz polimérica com cargas, de maneira específica para os com fibras, vem sendo cada vez mais observados, desde a segunda guerra mundial, quando estes começaram a ser investigados, já que o interesse foi para a aplicação em peças

automobilísticas e também aeroespacial. Estes materiais reforçados por fibras vegetais, além do interesse industrial, também são de interesse acadêmico e pesquisa, por substituírem, geralmente com vantagens de custo, melhor densidade (peso reduzido), as peças feitas de compósitos poliméricos convencionais ou mesmo peças feitas inteiramente de plástico, além do fato de serem provenientes de fontes renováveis e biodegradáveis [65].

Dentre os nanocompósitos com fibras naturais pode ser dada uma atenção especial àqueles que são obtidos usando celulose cristalina proveniente de fontes naturais a partir do isolamento dos cristais de celulose presentes nas fibras lignocelulósicas. Estes são isolados na forma de whiskers, que surgem como uma grande alternativa por serem de fontes renováveis, fácil obtenção e capacidade de manter o equilíbrio ambiental com processos de plantação+colheita+replantação. Os nanocompósitos podem ser confeccionados com matrizes termofixas, pois essas apresentam um grande potencial para a utilização das fibras vegetais, dado que é possível usar métodos de processamento de baixo custo. Alguns dados estimados mostram que mais de 75% de todas as matrizes de compósitos poliméricos sejam de matrizes termofixas [66]. Outra informação importante para essa pesquisa é que ainda não está citado na literatura informações sobre a extração de whiskers de celulose de caroá e macambira, sendo um resultado importante para o conhecimento de suas propriedades e também de suas aplicações para a indústria ou pesquisa atual.

3. Revisão bibliográfica específica

As fibras naturais como reforço para polímeros já vem sendo objeto de estudo em várias pesquisas, pois é uma fonte de celulose, um polímero natural com características interessantes em relação ao efeito ambiental, e também por ser de fontes renováveis. Estudos mostram que a adição de fibras (micro e nanofibras) de celulose pode aumentar em até 500% a tensão de ruptura de uma amostra polimérica, desde que os reforços estejam na direção de aplicação do teste [40, 67-70].

Além de algumas aplicações já observadas, nossas pesquisas vêm mostrando novas formas de obtenção do poli(glicerol sebacato) e também estudando novas combinações deles, como no caso de reforços com whiskers obtidos de fibras naturais, por processos de isolamento de celulose através de hidrólise ácida, material esse ainda não está estudado na literatura. O material formado (nanocompósito) terá novas propriedades ainda não observadas, além de contar com a qualidade de ser um material biodegradável e proveniente

de fontes naturais, no caso das fibras, e de servir como melhoramento ambiental por utilizar o glicerol proveniente de uma indústria que tem cada vez mais aumentado a produção, que é de biodiesel. O comprometimento desse novo material em ter bases sustentadoras de desenvolvimento do semiárido e de consciência e responsabilidade ambiental já indica um forte candidato, caso as propriedades observadas sejam interessantes, para o uso em uma escala maior.

A utilização de whiskers com polímeros já é tema de várias pesquisas conhecidas. Alguns desses estudos têm usado os whiskers como partículas de alto desempenho, como por exemplo, a indústria de plástico, PVC, assim como na preparação de filmes finos quando é usada a técnica *casting* [56, 71-73]. Neste caso, é fundamental que se faça a compatibilização do meio de dispersão dos whiskers com a matriz polimérica. Normalmente se utiliza água como dispersante, porém este fica restrito aos polímeros que se solubilizam em água. Devido a este fato outras formas podem ser utilizadas, como o uso de polímeros que podem ser dispersos em água, a exemplo do látex, ou a dispersão dos whiskers em solventes orgânicos, mostrado por Samir et al.[56].

Nos últimos anos vem mostrando um aumento significativos no que diz respeito ao uso de whiskers de celulose, e isso pode ser observado através das publicações com esse assunto. O que ainda faz com que esse tipo de material não apresente uma aplicação industrial grande é relacionado ao fato de ainda ser necessário aprofundar o conhecimento sobre o seu comportamento a curto e longo prazo, assim como uma determinação exata de suas propriedades [74].

Dado que existem diferentes possibilidades de aplicações do glicerol, há naturalmente um aumento no número de pesquisas para a sua produção por via fermentativa a partir de fontes renováveis de energia. Uma das aplicações do glicerol é na produção de resinas alquídicas e poliuretanos. Associado a isso, outras formas para a conversão de glicerol em produtos de maior valor agregado vem sendo buscadas nos últimos anos. O glicerol é uma matéria prima renovável, ou seja, ele tem uma característica já intrínseca de ser ecologicamente correto. Porém o mercado de glicerol ainda se mostra muito limitado, e qualquer aumento na produção de biodiesel, que está previsto para os próximos anos pode causar uma queda muito grande no preço do glicerol [22, 24, 75].

Tradicionalmente o glicerol é produzido por saponificação dos óleos, gorduras ou sebos utilizando lixívias alcalinas, sendo obtido como subproduto na fabricação de sabão. No entanto, esse processo não tem sido mais utilizado em escala industrial devido à substituição

do sabão por detergentes [76-79]. A sua obtenção pode ser a partir de derivados do petróleo por cloração a altas temperaturas, mas, devido à formação de subprodutos prejudiciais ao meio ambiente, essa rota entrou em declínio [78, 80]. Outra maneira simples de obter o glicerol é a partir da hidrogenação da sacarose na presença de um catalisador a alta pressão e temperatura [77].

Na classificação de toxicidade, o glicerol era tratado como tóxico ou, em algumas outras classificações, sem classificação de toxicidade. Após análises realizadas em 1958, ele passou a ser considerado uma substância atóxica, onde foi permitido o seu uso como aditivo em alimentos, por exemplo, e também considerado como substância “GRAS” (*Generally Regarded as Safe*) pelo *Food and Drug Administration (FDA)* dos Estados Unidos, ou seja, passou a ser permitido em alimentos enlatados [81]. Em nível de Brasil, o Glicerol também tem uso no ramo alimentício, e está previsto na Resolução de nº 386, de 5 de Agosto de 1999 da ANVISA [82]. Outros estudos, com datas mais próximas, mostraram que a administração de 5% de glicerol em animais e humanos não apresentou efeitos indesejáveis. Entretanto, ele causa uma irritação da pele no seu contato, mas só se estiver concentrado. Isso ocorre porque o glicerol é altamente higroscópico e tende a retirar a umidade de onde estiver em contato, que neste caso, é a pele [81, 83]. Dado que isso não é problema irreversível, o glicerol possui uma vasta aplicação, pois possui uma combinação muito boa de propriedades físico-químicas como não toxicidade, ausência de cor e odor.

A classificação química é que o glicerol é um triálcool, dada a presença de três hidroxilas presas a carbonos nas suas três extremidades. Além disso, ele possui um variado uso na indústria atual, mesmo sem ser em uma escala tão elevada e que consuma a sua produção. Ele está presente em indústrias de revestimentos, cosméticos, automóveis, alimentos, tabaco, farmacêutico, papel e celulose, couro e têxteis, sendo bem versátil. A análise biológica e bioquímica mostra o glicerol já sendo usado em polímeros, por conversão fermentativa, sendo obtido o 1,3 propanodiol, composto este usado na síntese do poli(trimetileno-tereftalato), que é um poliéster com fibra nova e algumas aplicações têxteis [84].

Os estudos de oxidação e de degradação química do glicerol, por exemplo, ainda está no início e estudos futuros são necessários para que se encontre o melhor catalisador e a melhor performance de reação [85], além do uso dele na conversão para gás de síntese ou para se obter hidrogênio puro, que é também uma rota alternativa para o glicerol, conforme o esquema da Figura 5.

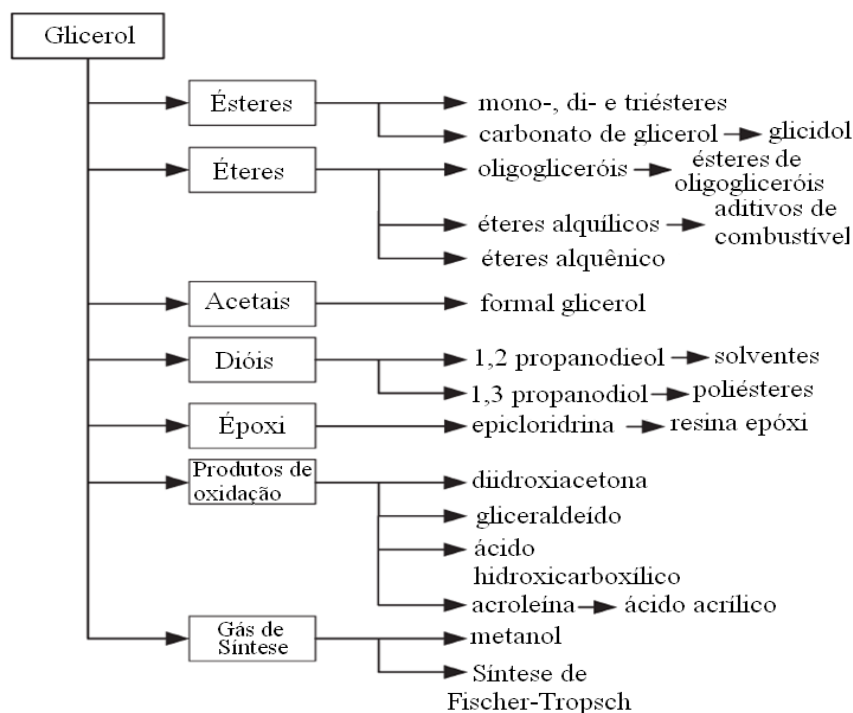


Figura 5: Diferentes rotas de uso de glicerol (adaptado) [85]

De acordo com o governo federal, em dados publicados em 2005, a partir de Janeiro de 2008 a adição de biodiesel ao diesel passa a ser obrigatória[86]. Com isso o governo objetivou incrementar, no âmbito econômico, social e ambiental, a participação dos biocombustíveis na matriz de energia nacional. Tal atitude tem a vantagem da produção de energia mais limpa e também o desenvolvimento de energia de fontes renováveis, sendo uma proposta interessante para que a produção seja sustentável. O governo instituiu adição crescente, sendo inicialmente 2% de acréscimo e depois, 5%, e assim sucessivamente [87].

Por outro lado, apesar das vantagens deste aumento, o processo predominante produção de biodiesel no Brasil inclui uma fase de transesterificação, esquematizado na Figura 6 a seguir, que consiste de uma reação química entre gordura animal ou óleo vegetal, um álcool (metanol ou etanol), na presença de um catalisador, esta reação também produz o glicerol como subproduto, considerado um produto não refinado bruto.

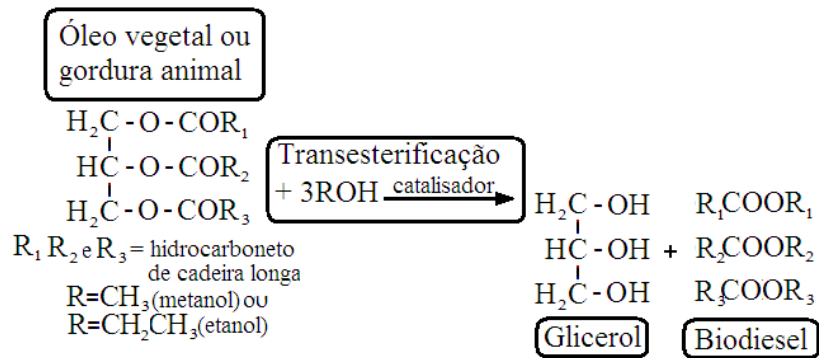


Figura 6: Produção de biodiesel[85]

Antes da implantação do programa do governo para produção de biodiesel, no Brasil não havia produção industrial de biodiesel, segundo dados da ANP [85]. Os dados apresentam que o surgimento da produção a partir da aprovação da lei mostra como a produção partiu do zero para o total anual de aproximadamente dois milhões e quatrocentos mil metros cúbicos de Biodiesel.

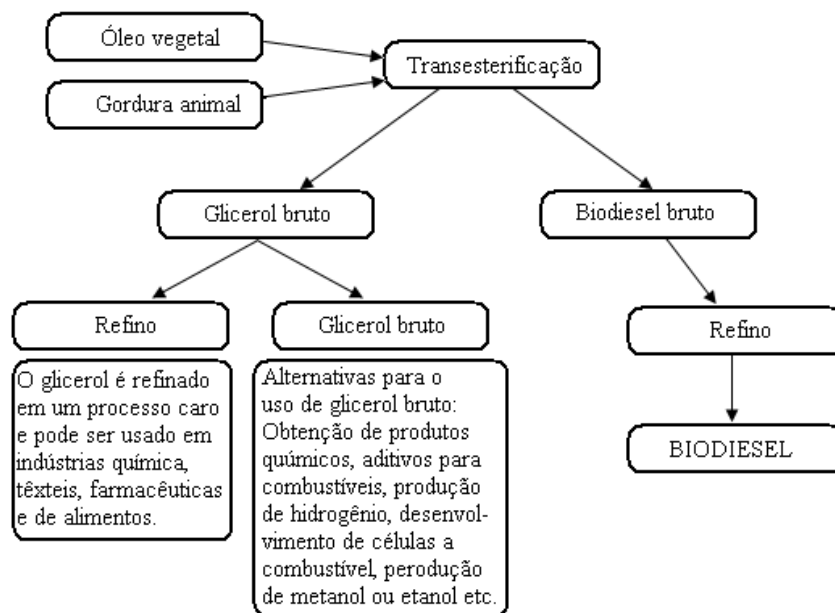


Figura 7: Esquema básico da geração de glicerol e suas rotas alternativas[87]

Dentre os polímeros produzidos a partir do glicerol, o poli(sebacato de Glicerol) (PGS) é um que tem aplicações interessantes. Estudos mostram que ele pode ser usado em tecidos vasculares[35], e também estudos para combinar propriedades mecânicas do tecido do miocárdio [88]. Este material é obtido pela reação de policondensação do glicerol com ácido sebácico. R. Rai et al [89] mostraram que esse polímero foi sintetizado inicialmente nesse processo a 120°C por um período de 24 horas e depois teve a cura completa em 48 horas na mesma temperatura, onde o PGS foi obtido [89].

O PGS surgiu pela primeira vez na literatura em 2002, diretamente ligado à engenharia de tecidos e, por se tratar de um polímero biocompatível e biodegradável, ele pode ter essas aplicações biomédicas, além de ser um material de produção relativamente baixa, já que usa o glicerol, que neste estudo é proveniente do biodiesel (subproduto) e do ácido sebácico, que pode ser obtido do óleo de palma. Características como propriedades mecânicas e a degradação do PGS não são fixas, elas podem ser controladas a partir das condições de síntese do mesmo, como a temperatura de reação ou o tempo de cura. No que diz respeito às aplicações biomédicas, como já citadas anteriormente, ele pode ser usado na substituição de tecidos moles e na engenharia de tecidos, por se tratar de um elastômero. Algumas aplicações conhecidas são na retina, no músculo cardíaco, em nervos e cartilagens [90-92].

4. Objetivos

4.1 Geral

- Obter e caracterizar fibras de Caroá (*Neoglaziovia variegata*) e Macambira (*Bromélia laciniosa*) e sintetizar Poli(glicerol sebacato) para a preparação, análise e obtenção de Nanocompósitos.

4.2 Específicos

- Extrair whiskers de celulose a partir dessas fibras e caracterizá-los (TGA, DRX, AFM, MEV e análise química);
- Sintetizar o poli(glicerol sebacato) a partir de glicerol e ácido sebácico;
- A partir do polímero e dos whiskers extraídos obter e caracterizar (MEV, TGA, Tração, DSC, FTIR) os nanocompósitos

5. Materiais e métodos

5.1 Materiais

As fibras naturais usadas no procedimento foram: Caroá e Macambira, provenientes do município de Nova Palmeira, no estado da Paraíba e foram obtidas manualmente a partir de cortes das suas folhas, como será detalhado mais a frente.

Essas foram submetidas a processos físicos e químicos de tratamento, partindo de folhas de plantas até a celulose cristalina na forma de whiskers, como serão vistos a seguir.

Para a síntese do polímero, o monômero usado foi o glicerol e a este foi adicionado o ácido sebáico.

5.2 Extração e coleta das fibras

As fibras de Caroá e Macambira foram coletadas na fase adulta. Inicialmente as folhas coletadas foram submetidas a vários processos para que se obtivessem os nanowhiskers de celulose (*nanofibrilas*) para posterior caracterização e estudos com matriz polimérica (nanocompósitos). Dado que o material é natural, necessita de algumas etapas de tratamento até a obtenção dos nanowhiskers, conforme mostrado a seguir.

5.2.1 Coleta e limpeza/separação das fibras

Consiste na coleta do material bruto, Figura 8a, onde as folhas são cortadas e preparadas para o processo de remoção dos componentes não fibrosos, como a polpa da planta, mostrado na Figura 8b, que tem na sua composição basicamente clorofila e alguns isolantes térmicos naturais, compostos por ceras obtidas na formação e crescimento da planta. Na parte aérea ela tem 4,9% de proteína bruta, 2,8% de amido e 1,1% de cálcio [47, 93]. A folha consiste em camadas e as fibras se apresentam na parte interna dela. O material foi imerso em água para que pudesse absorver umidade e assim facilitar a separação das camadas superficiais e da camada interna. Esse processo consistiu em deixar a folha da planta imersa em água, à temperatura ambiente, por um período de 24 horas para que houvesse a absorção, que foi percebido pelo gradiente de concentração de água no interior do recipiente, ou seja, quando este tendeu a zero, a absorção foi concluída.

A extração da camada mais externa se deu manualmente, puxando a capa (parte externa da polpa supracitada) que recobria a fibra e separando as partes. Em seguida, obteve-se a fibra com resíduo de substrato e outros componentes que só foram separados em processos de mercerização, branqueamento e extração subsequentes.

Após a extração da camada mais externa foi obtida a fibra ainda úmida, contendo água residual e demais substratos da planta. Subsequentemente, com o auxílio de um pente dentado, fez-se um processo de escovação da fibra para que a mesma ficasse uniforme e

parcialmente seca. Além disso, a fibra foi colocada em uma estufa de circulação de ar a uma temperatura de 40-45°C por um período de 24 horas.

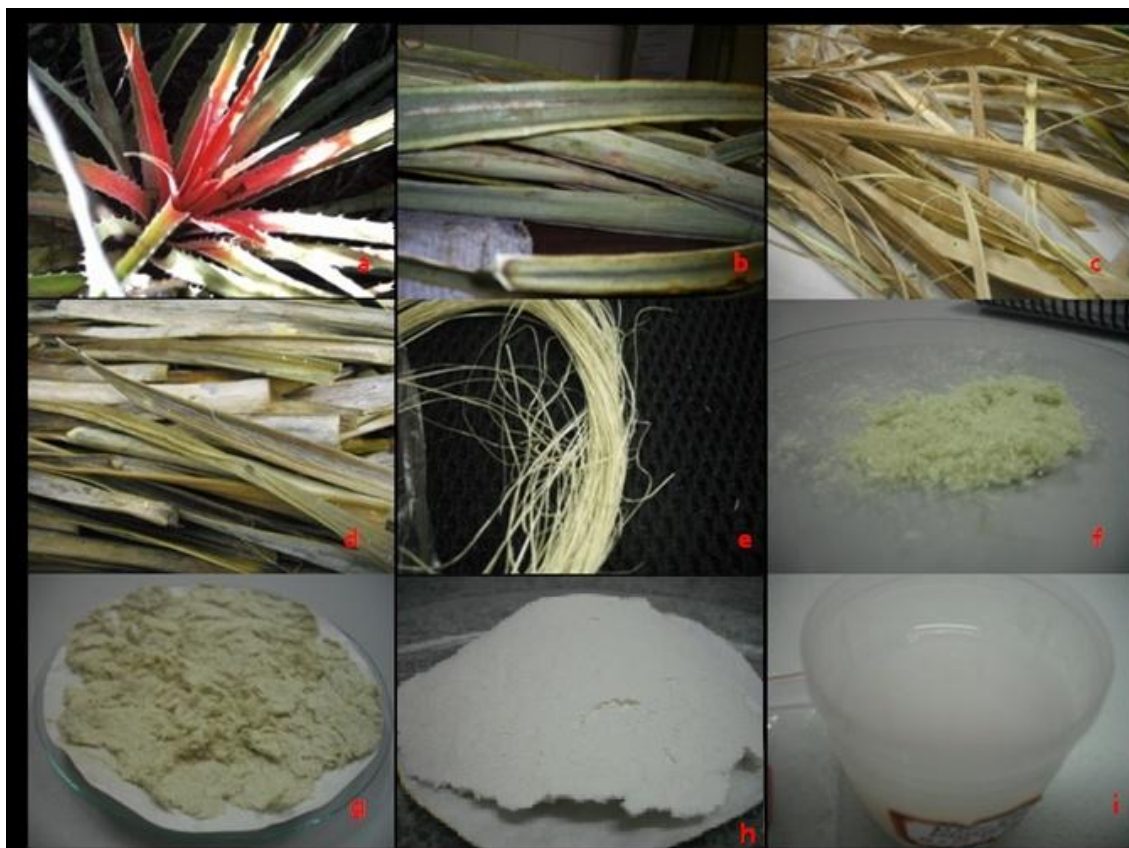


Figura 8: Etapas do processo (a) planta; (b) folha cortada; (c) folha seca para soltar fibra; (d) folha molhada para processo de desfibração; (e) fibra de macambira pura; (f) fibra moída; (g) fibra mercerizada; (h) Após branqueamento; (i) whiskers de macambira

5.2.2 Moagem das fibras

A fibra obtida (seca) foi moída em um moinho de facas Fortinox/Willye STAR FT 50 com peneira granulométrica de 30 mesh, para que ficasse com tamanho mais uniforme e, assim, facilitar os processamentos.

5.2.3 Lavagem para remoção de solventes polares

Essa lavagem permite a remoção de impurezas superficiais e remove parte dos componentes polares presentes na superfície da fibra, como parte da clorofila presente. A fibra foi lavada em uma solução 1:1 de água e etanol 99,5% da NEON com densidade de 0,79g/mL sob agitação constante por um período de 1h em temperatura ambiente (23°C).

Logo após, o material foi peneirado em peneira granulométrica 120 mesh e colocado para secar em estufa a 50°C por um período mínimo de 06 horas.

5.2.4 Extração de polissacarídeos

Manteve-se a fibra em um béquer com água destilada, aquecido até um valor entre 90-95°C, por um período de 1 hora. Depois disso o material foi filtrado para que parte dos polissacarídeos presentes fosse removida. O material foi peneirado em peneira 80 mesh e ao resíduo líquido foi adicionado acetona para verificar a presença de polissacarídeos, já que esses precipitam em solução de acetona [94]. Nos ensaios verificou-se tal precipitação, confirmando a necessidade da extração desse material, dado que açúcares são reativos ao ácido sulfúrico que será usado no processo de isolamento da celulose, provocando a degradação prévia da fibra, necessitando serem removidos ao longo do mesmo.

5.2.5 Remoção de material orgânico não celulósico

A amostra de fibra foi colocada em um béquer contendo tolueno na proporção 1 fibra:10 tolueno (m/v) por um período de 1 hora em agitação constante à temperatura ambiente. Assim removeram-se parcialmente algumas graxas, óleos e extratos oleaginosos, além de algumas ceras que se encontram atreladas ao material fibrilar. Esses materiais, assim como os polissacarídeos, deixam a fibra com coloração escura (tom marrom), dado também à degradação provocada pelo ácido sulfúrico. Após o processo, a amostra foi colocada para secar em estufa de circulação de ar a 50°C por um período mínimo de 12 horas.

5.2.6 Mercerização

Amostras de fibra foram colocadas em processo de mercerização. Este consistiu em mergulhar a fibra em solução de 2, 5 e 10% (m/v) de hidróxido de sódio (NaOH) 99,0% VETEC, aquecidas a 80°C (cozimento) por um período de 2 horas, na proporção 1 fibra:20 solução (m/v). Tal processo promoveu um inchamento na fibra, que facilitou a remoção de parte da lignina e também outros componentes amorfos presentes na fibra. Esse processo também é conhecido por purificação, pois com a mercerização é melhorada a abertura de espaços internos na fibra celulósica por meio de sua solvatação, e isso facilita a acessibilidade

do ácido àquelas regiões amorfas no interior da fibra, melhorando a eficiência do processo de isolamento [40].

Após o processo de cozimento, a fibra foi peneirada em peneira 80 mesh até o pH atingir o da água da lavagem. Depois a mesma foi colocada em agitação rápida e constante com água destilada na proporção 1 fibra: 20 água (m/v), que é a relação de 1 grama de fibra para cada 20mL de solução, por 5 minutos para limpar completamente o resíduo de NaOH da solução. Esse processo foi repetido por duas vezes para que não houvesse material sódico remanescente. A fibra foi seca em estufa de circulação de ar a 50°C por 24 horas para a remoção da água residual. Essa fibra se mostrou pronta para o processo de branqueamento, mostrado na Figura 9. Devido ao teor de impurezas presente na fibra de macambira, como a hemicelulose e lignina que não foram removidas no primeiro processo de mercerização e branqueamento, a mercerização foi repetida ao final do primeiro branqueamento. Para o Caroá não foi necessária a repetição da mercerização.



Figura 9: Fibra de macambira mercerizada

5.2.7 Branqueamento

O branqueamento se deu pela adição de componente clorado à fibra na concentração de 1% em solução aquosa em meio ácido. Usou-se o clorito de sódio (NaClO_2) 80% Cromoline, em um processo de aquecimento em agitação constante à temperatura de 65°C, sendo este por um período de 1h na proporção 1fibra:20 solução (m/v). Inicialmente a água foi pré-aquecida até 50°C e após esse aquecimento, adicionou-se o clorito e elevou a temperatura até os 65°C. Quando a temperatura estabilizou, foram adicionadas 10 gotas de ácido acético para acidificar o meio e manter o pH entre 4 e 4,5, daí então a fibra foi colocada para iniciar o processo de branqueamento propriamente dito. Após o término do processo a fibra foi lavada até o pH neutro. Outra lavagem apenas com água foi feita para a completa

remoção do componente clorado presente. O material foi filtrado a vácuo e colocado em estufa de circulação por pelo menos 6 (seis) horas para a secagem total.

Depois do primeiro branqueamento, para o caso da macambira, foi feita nova mercerização e um segundo branqueamento, ambos nas mesmas condições experimentais. Já para o caroá o processo se deu por três estágios seguidos de branqueamento/secagem, resultando em um material totalmente livre de componentes não celulósicos, com aparência branqueada e pronta para o processo de isolamento, como mostrado na Figura 10.



Figura 10: Fibra de macambira após dois branqueamentos

5.2.8 Extração dos whiskers de celulose: processo de isolamento

Preparou-se uma solução aquosa 64% de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 95-98% da Fmaia, que foi obtida na proporção 1:1 (v/v) com água em um Erlenmeyer de 250 mL (que pode ser substituído por um béquer de mesmo volume) e montou-se o sistema mostrado na Figura 11.

Para preparar a solução 64% (v/v) de ácido sulfúrico foi colocado o volume correspondente de água em uma proveta graduada de 100mL, em seguida a água foi adicionada ao Erlenmeyer. Em seguida, outra proveta de 100mL foi usada para que o ácido sulfúrico fosse colocado.

O procedimento de isolamento da fibra, também chamado de hidrólise ácida, se deu com o uso de ácido sulfúrico 64% (v/v). A solução usada foi previamente preparada em capela de exaustão, evitando aquecimentos no meio reacional dado ao fato da reação entre ácido sulfúrico e água ser bastante exotérmica. Após a mistura completa, a solução obtida foi colocada no banho de água para que a temperatura fosse estabilizada num valor entre 45-50°C, que é a temperatura estabelecida para a realização do procedimento de isolamento para obtenção dos whiskers de celulose de caroá e macambira.



Figura 11: Esquema de banho para extração de whiskers

O banho externo de água foi mantido a 50°C, que equivale a 45°C no interior do recipiente de extração das fibras. As fibras foram adicionadas na proporção 1/10 (m/v) à solução de ácido sulfúrico pré-aquecida a uma temperatura na faixa de 45-50°C. O processo de hidrólise das fibras ocorreu nos tempos de 60 e 90 minutos. Ao término desse tempo 500 mL de água destilada previamente armazenada a 5°C foi usada para terminar a reação de extração dos whiskers, dado que o meio reacional desejado está entre 45-50°C. Como a reação ocorre catalisada pela temperatura, o contato com a água fria reduz essa velocidade de reação, tendendo a zero, fazendo com que a reação do ácido sulfúrico com a celulose pare, fixando o tempo de extração predeterminado, dado que esta é uma variável muito importante no processo.

O material líquido foi centrifugado por um período de 10 min a 23°C. Este procedimento foi repetido três vezes para a remoção de parte da solução ácida do meio reacional. Após cada centrifugação o líquido sobrenadante foi removido e armazenado para posterior neutralização e descarte. O material centrifugado (whiskers) foi disperso com agitação manual e também com o auxílio de um agitador elétrico Ultra-Turrax de 500W da IKA e em seguida adicionou-se água destilada para repetir a centrifugação. Ao término da última centrifugação o material foi cuidadosamente separado (solução líquida do gel) e o gel formado por whiskers foi levado para a diálise.

5.2.9 Diálise dos whiskers de celulose

O gel foi colocado em membranas de diálise tipo *molecular porous membrane tubing* da *Spectrum Laboratories* por um período de 24 horas, período observado em testes prévios, até o pH do gel atingir o valor neutro, verificado por medidor eletrônico de pH Hanna pH 21

pH/mV meter. A diálise ocorreu com membranas imersas em um recipiente com água corrente, mostrado na Figura 12, que serviu como controlador de pH para a troca com o material presente na membrana.



Figura 12: Exemplo de membrana em diálise de celulose

Em alguns casos é observada a formação de aglomerados de fibrila na solução, onde é usado sonicação para dispersar as fibras na solução. Após a diálise completa, o gel formado (Figura 13) foi armazenado em refrigerador a uma temperatura em torno de 10°C para posterior caracterização e estudos com nanocompósitos, que é a adição da mesma em matrizes poliméricas com polímero de glicerol.



Figura 13: Whiskers de celulose dialisados em solução

5.2.10 Rendimento e teor de fibras na solução

Os whiskers de celulose obtidos de Caroá (CNW-Car) e de Macambira (CNW-Mac) foram obtidos em meio aquoso. O teor de fibras na solução foi encontrado por uma pesagem e posterior secagem da amostra para nova pesagem, onde é analisada a perda de massa, que

corresponde à água da solução. Esse processo consistiu em pesar um recipiente (vidro de relógio) e em seguida colocar um volume conhecido de solução de whiskers obtida após a diálise para verificar seu peso, usando a seguinte fórmula:

$$m_T = m_V + m_f + m_a \quad \text{Eq. 1}$$

onde m_V , m_F e m_A são as massa do vidro de relógio, das fibras e da água, respectivamente. Inicialmente o valor de m_V pode ser determinado, e o total da soma de m_F com m_A também. Após 24 horas de secagem em estufa de circulação de ar a 50°C, a água evaporou e o que resta é apenas o vidro de relógio com a fibra seca, sendo agora

$$m_T = m_V + m_f \quad \text{Eq. 2}$$

O valor de m_V não mudou o m_T é obtido por pesagem, logo o valor de m_F é determinado. Ao valor encontrado, dividiu-se pelo volume conhecido e o resultado é o teor de fibras, que foi dado em mg/mL de solução. Ao término da diálise o volume de solução obtido, juntamente com o teor calculado acima, foi usado para calcular o rendimento do processo pela seguinte equação:

$$\text{Rend} = \frac{T(\text{mg} / \text{mL}) * V(\text{mL}) * 100\%}{m_0} \quad \text{Eq. 3}$$

Onde T é o teor de fibras em mg/mL, V é o volume em mL obtido após a obtenção dos whiskers, m_0 é massa em miligramas colocada para fazer o procedimento de isolamento.

5.3 Caracterização das fibras e whiskers

5.3.1 Análise química das fibras

A determinação do teor de celulose, hemicelulose e lignina das fibras de caroá e macambira seguindo procedimentos padrões da Associação Técnica da Indústria de Papel e Celulose (*Technical Association of the Pulp and Paper Industry – TAPPI*), TAPPI T13m-54 (Lignina) e TAPPI T9-m (Holocelulose e celulose) [95, 96].

Inicialmente as amostras de fibra moídas de fibras sem tratamento e tratadas com soluções de NaOH 10% (mercerizadas) foram secas em estufa de circulação de ar por 24 horas a uma temperatura de 60°C e em seguida o processo foi iniciado.

Para determinar o teor de Lignina foi colocada uma determinada massa (L1), anotou-se o valor e adicionou a fibra a um Erlenmeyer de 50mL. Após adicionou-se 20 mL de

solução de ácido sulfúrico 72% (v/v) e deixou o sistema sob agitação constante em temperatura ambiente por um período de 24 horas. Pesou-se o filtro de papel e em seguida encontra-se L3, que é a soma da massa do filtro com a massa da amostra inicialmente colocada. Após transferiu-se a solução para um balão de fundo redondo de 500 mL e foi adicionado 280 mL de água destilada em temperatura ambiente. O sistema foi mantido em agitação por 4 horas e em seguida a suspensão obtida foi filtrada em um funil de placa sinterizada. Após o término da filtração, a amostra foi retirada do funil e colocada para secar em uma estufa de circulação de ar a 70°C por 12 horas. O material restante (filtro+lignina insolúvel) foi pesado e obtido o valor (L2).

A partir dos dados o teor de lignina foi obtido com a equação a seguir:

$$\% \text{Lignina} = \left(\frac{L3 - L2}{L1} \right) * 100\% \quad \text{Eq. 4}$$

Para determinar o teor de Holocelulose (Hemicelulose + α -celulose) foi colocada uma determinada massa (H1), anotou-se o valor e adicionou a fibra a um Erlenmeyer de 500mL, onde foram adicionados 120mL de água destilada, 1,0 mL de ácido acético e 2,5g de clorito de sódio. O erlenmeyer foi colocado em banho de água a 70°C sob agitação constante por um período de 1 hora. Após esse período, foi adicionado mais 1 mL de ácido acético e 2,5g de clorito e manteve-se o sistema em agitação e banho por mais 1 hora. Esse procedimento foi repetido mais uma vez e aguardou-se a reação por um período de 3 horas. Após o término a reação foi parada com um banho de água resfriada a 5°C por um período de 20 minutos. Em seguida pesou-se o filtro de papel e em seguida encontra-se H3, que é a soma da massa do filtro com a massa da amostra inicialmente colocada. Em seguida filtrou-se a mistura e lavou com água destilada até o pH atingir o da água de lavagem, e depois disso foi feita uma lavagem com metanol, para retirar totalmente as impurezas presentes. A amostra foi colocada para secar em estufa de circulação de ar a 70°C por um período de 12 horas e em seguida foi pesada a amostra contendo a holocelulose (filtro+amostra) obtendo o valor H2.

A partir dos dados o teor de Holocelulose foi obtido com a equação (5):

$$\% \text{Holocelulose} = \left(\frac{H3 - H2}{H1} \right) * 100\% \quad \text{Eq. 5}$$

De posse do valor da Holocelulose, o teor de Celulose (α) foi obtido. Deixou-se a amostra de holocelulose em estufa de circulação de ar a 60°C por um período de 24 horas. Em seguida pesou-se 1g da holocelulose e anotou-se o valor exato. Após isso foram adicionados 15 mL da solução de NaOH 17,5% e deixou em repouso por um período de 2 minutos. A

solução foi agitada por 8 minutos e depois foi adicionado 10 mL de NaOH e então deixou em repouso por 20 minutos. Foram adicionados 40 mL de H₂O e então a amostra foi filtrada em um funil de placa sinterizada com filtro previamente pesado (C3), onde C3 representa o peso do filtro mais a amostra de holocelulose. Após a pesagem o material foi lavado com água corrente até o pH se tornar neutro e depois foi lavado com 200 mL de uma solução de ácido acético 20% e depois com 200 mL de água destilada para retirada do material remanescente. A amostra foi então filtrada a vácuo e colocada para secar em estufa a 70°C por 8 horas. Depois de seca a amostra foi pesada (filtro+celulose) e o valor C2 foi obtido.

De posse desses dados o teor de celulose foi obtido com a equação a seguir:

$$\% Celulose = \left(\frac{C3 - C2}{C1} \right) * 100\% \quad \text{Eq. 6}$$

5.3.2 Análise termogravimétrica (TGA)

Para o estudo termogravimétrico das fibras de caroá e macambira, sem tratamento e tratadas, foram realizadas análises em TGA num equipamento DTG-60H da *Shimadzu*, em uma faixa de 25 a 600°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, sob atmosferas inerte de argônio, com fluxo de 30mL/min. Foi observada a temperatura de inicio da degradação térmica (T_{ONSET}), determinada com o uso do software do programa, TA60, como sendo a intersecção da linha de extrapolação do início do evento térmico com a tangente à curva gerada no intervalo do evento térmico, que corresponde ao final da rampa de degradação.

5.3.3 Difractometria de raios-X (DRX)

As análises por difração de raios X das fibras de caroá e macambira sem tratamento e tratadas com hidróxido de sódio (mercerização) e com clorito de sódio (branqueadas) foram realizadas em um equipamento DRX Shimadzu D6000, operando com 50kV, 100 mA e radiação de CuK α ($\lambda=1,5406\text{\AA}$) e com ângulo 2 θ entre 5 e 40° a uma taxa de 2°/min. A partir dos dados obtidos um gráfico foi elaborado com o auxílio da ferramenta computacional Origin 8.0, onde foi possível fazer a estimativa dos índices de cristalinidade, tomando por base as área sob os picos cristalinos. O cálculo do índice de cristalinidade foi feito usando a seguinte relação matemática:

$$I_C = \left(\frac{A_C}{A_T} \right) * 100\% \quad \text{Eq. 7}$$

Onde A_C representa a área da curva da parte cristalina e A_T representa a soma de todas as áreas dos picos e regiões, tanto cristalinos como amorfos [11].

Os índices de cristalinidade também foram calculados com o ORIGIN 8.0, onde foi feita a integração da área formada abaixo dos difratogramas subtraída da área da região dos picos.

5.3.4 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As fibras foram analisadas por MEV num equipamento LEO 1430, Oxford Instruments, com energia de excitação de 15,00kV. As amostras foram metalizadas com ouro em atmosfera de argônio em um equipamento EMITECH, modelo K550X sob vácuo.

5.3.5 Microscopia de força atômica (AFM)

As amostras foram obtidas a partir de amostras diluídas de 1:500 e 1:1000 (v/v) em água, colocando, com o auxílio de uma micropipeta de 20-200 μ L da SCILOGEX, uma quantidade 18 e 36 μ L respectivamente da solução da fibra, cada em um frasco de 50mL e em seguida adicionado 40mL de água destilada. Após isso, a amostra foi agitada e ultrassonificada por 480 segundos. Com a amostra uniforme, foram adicionadas 2 gotas sobre porta amostra quadrado de mica (moskovita), com lados de 1,0 cm. Em seguida o porta amostra contendo a amostra foi seco em estufa de circulação de ar por 20 minutos, restando apenas as fibras sobre a mica.

Para a determinação dos parâmetros geométricos dos whiskers observados foi utilizado o programa Gwyddion *2.31 An SPM data visualization and analysis tool*. Formam realizadas no mínimo 10 medidas para cada amostra de CNW. As imagens obtidas foram tratadas usando filtros de espectro e o contraste aumentado em 30% para todas as imagens, no gradiente de cores fornecido pelo programa, nomeado gwyddion.net. As escalas foram colocadas automaticamente pelo mesmo programa com a ferramenta adequada, garantindo a confiabilidade nas informações.

As imagens foram obtidas em um microscópio de força atômica SPM-9600 da Shimadzu, em modo não contato com agulhas de silício modelo NCHR-20 POINTPROBE[®],

que tem espessura de 4 μm , comprimento de 125 μm , largura de 30 μm e com uma frequência de ressonância de 320 kHz e Força constante de 42 N/m.

5.4 Síntese dos polímeros

Os polímeros do glicerol podem ser obtidos a partir de reações desse com ácidos e/ou anidridos, onde a reação que ocorre é do tipo *polimerização por policondensação*, onde as reações ocorrem entre os grupos funcionais, que podem ser ésteres, éteres etc. Nota-se nesse tipo de reação a liberação de uma molécula de baixa massa molar, como água (H_2O) ou ácido clorídrico (HCl), por exemplo. Outra característica relevante é que há apenas um tipo de reação que inicia, propaga e termina a polimerização.

O polímero sintetizado foi o PGS, que é obtido da reação do glicerol 95% da CHEMCO com o ácido sebácico 99% da ALDRICH, liberando água como subproduto. Para cada duas moléculas de glicerol se faz necessária a adição de três moléculas de ácido sebácico. Isso ocorre devido à quantidade de grupos funcionais presentes em cada. No glicerol temos f (funcionalidade) igual a três e no ácido sebácico igual a dois. Para que se mantenha a estequiometria os grupos funcionais.

Para acontecer a polimerização é necessário que a funcionalidade dos materiais iniciais seja pelo menos dois. A funcionalidade é o número observado para predizer se uma reação pode ocorrer ou não, ele é a observação dos pontos reacionais (grupos funcionais ou duplas ligações) presentes em uma molécula. Para que um polímero possa ser formado é fundamental que a funcionalidade seja maior ou igual a dois. No caso do glicerol observa-se a presença de três hidroxilas, ou seja, três grupos funcionais ($f=3$) e no para o ácido sebácico há duas carbonilas, sendo a funcionalidade dois [97].

Os cálculos de f_{AV} , p_C e NA_C seguiram o procedimento mostrado no ANEXO I.

A primeira etapa da obtenção do polímero é a reação de síntese (polimerização), que ocorreu em uma temperatura constante de 120°C em placa de aquecimento FISATOM 754A de 1000W sob agitação constante de 97 ± 4 giros por minuto em atmosfera inerte de nitrogênio gasoso, com fluxo 1 kgf/cm^2 , sendo borbulhado no interior do meio reacional dentro da solução polimérica reativa, através de um tubo cilíndrico que alimenta uma pipeta que funciona como guia para o gás, sendo monitorado a cada 30 minutos para garantir o fluxo constante. As reações de síntese ocorreram em béqueres de 250 e 600mL, onde os reagentes ficaram aquecendo até que ambos ficassem fluidos e, a partir daí, foi contado como tempo t_0

do meio reacional, ou início da reação de síntese. Há também dentro do meio reacional um termômetro, que permanece desde o início até o final do processo, para o monitoramento da temperatura ao longo do processo. No total foram realizadas quatro sínteses, todas nas mesmas condições e com acompanhamento do número ácido a cada hora.

Após atingir o valor esperado no número ácido a amostra foi colocada em um molde para curar completamente em estufa a vácuo a 120°C por 48 e 72 horas, que foram os tempos previamente determinados em sínteses prévias no laboratório. Os moldes são feitos em teflon (área que recebe o polímero) e revestido com zinco comercial. Esses possuem tem as dimensões mostradas na Tabela 2 e foram confeccionados no próprio laboratório. As dimensões dos moldes serviram de base para encontrar o volume que o polímero ocupa e assim fizeram-se os cálculos para a quantidade de polímero que foi necessária para preenchê-los, evitando desperdício de material e/ou falta no momento da preparação para cura.

Tabela 2: Dimensões dos moldes de polímeros

Molde	Largura (mm)	Comprimento (mm)	Espessura (mm)
P_I	39,0	68,6	2,2
P-III	80,3	130,2	3,1
P-IV	76,6	150,0	3,0

O polímero após a síntese (não curado) foi colocado no molde até o seu total preenchimento. Em seguida o material foi cuidadosamente colocado na estufa previamente aquecida aos 120°C. Foi aplicado um vácuo até atingir a pressão de -400mmHg, que corresponde a um valor suficiente baixo para a manutenção do meio de cura, onde foi desligada a bomba e fechadas as torneiras de entrada e saída de ar. Após 6 (seis) horas do início da cura, foi aplicado outro vácuo, até -500mmHg e novamente fechada até atingir o tempo de cura de 48 horas (nas duas primeiras sínteses) e 72 horas (nas outras sínteses).

No término da cura, a estufa foi desligada para resfriar e em seguida os moldes foram retirados para posteriores confecções de corpos de prova e demais análises. Esse processo se deu manualmente com o auxílio de uma espátula de aço inox lisa, conforme mostrado na Figura 14, evitando o atrito muito forte com a amostra, podendo interferir nas propriedades mecânicas desse material, caso o atrito seja demasiadamente elevado.

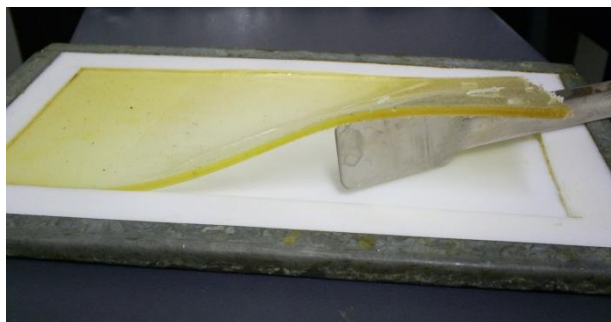


Figura 14: PGS sendo retirado do molde após cura

5.5 Preparação dos compósitos

Para este estudo foram preparados compósitos com poli(glicerol sebacato) – PGS, reforçado com whiskers de caroá e de macambira. De posse dos componentes necessários para a preparação dos compósitos, a mistura foi realizada de forma manual, a solução contendo os whiskers foi adicionada ao meio reacional que se encontra o polímero. Os percentuais de adição das nanofibras foram de 0,5; 1,0; 2,5 e 5,0%, que foram usadas na forma dispersa em água destilada, onde, com o auxílio de uma micropipeta de 100-1000 μ L foi adicionada o volume correspondente à quantidade de material sólido presente ao meio reacional do polímero, mantendo a temperatura constante de 110°C por um período de 20 minutos, em agitação vigorosa, e assim maximizou a homogeneização da mistura e facilitou a evaporação da água, uma vez que não deve ter água no polímero para a cura.

A fim de determinar o volume de solução contendo os whiskers no polímero foram utilizados os resultados da equação 8:

$$V_{sol} = \frac{m_{pol}(g) * (ref\%)}{T(mg / mL) * (10^{-3})} \quad \text{Eq. 8}$$

onde m_{pol} é massa de polímero pesada na balança, V_{sol} é o volume da solução, $ref\%$ é o percentual de reforço, T é o teor e o termo exponencial se faz necessário para a conversão de unidade de miligramas para gramas. Todos os nanocompósitos obtidos foram feitos usando como reforço os whiskers de caroá e macambira extraídos (isolados) em 60 minutos.

O procedimento para realizar essa mistura consistiu em pesar uma amostra do polímero em reação em temperaturas entre 80 e 100°C e, em seguida, usando o resultado da equação 8, adicionou-se a solução contendo a fibra ao polímero e levou ao aquecimento com agitação na temperatura de 110°C durante os 20 minutos, tempo necessário para que toda a água presente na solução com a fibra evaporasse, restando apenas a fibra no meio reacional.

Tal evaporação foi verificada previamente em pesagens a cada 4 minutos após colocado o material, onde a massa se tornou constante a partir de 20 minutos. No início verificou-se a presença de pontos de aglomeração, indicando que as fibras não estariam completamente dispersas no meio reacional. Para corrigir tal problema a agitação foi aumentada até formar um vórtice, indicando máxima rotação do meio. Após o desaparecimento visual desse aglomerado, esperou-se completar o tempo estabelecido de 20 minutos e a amostra contendo o polímero foi colocada no molde e logo em seguida, antes do resfriamento, colocada para curar na estufa a vácuo previamente aquecida a 120°C, onde permaneceu por 48 e 72 horas para a completa cura e posteriores análises e caracterizações.

Ao término do tempo de cura, os compósitos foram cuidadosamente retirados do molde e armazenados em papel alumínio, evitando contato com ar e umidade, mantendo-se estáveis, para em seguida serem cortados em corpos de prova para os ensaios de tração e demais caracterizações.

Tabela 3: Nomenclatura de compósitos de poli(glicerol sebacato) com whiskers

Matriz	Nanofibra	Teor (%)	Nomenclatura
PGS	Sem whiskers	-	PGS
PGS	Caroá	0,5	PGS-CNW-Car0,5%
PGS	Caroá	1,0	PGS-CNW -Car1,0%
PGS	Caroá	2,5	PGS-CNW-Car2,5%
PGS	Caroá	5,0	PGS-CNW-Car5,0%
PGS	Macambira	0,5	PGS-CNW-Mac0,5%
PGS	Macambira	1,0	PGS-CNW-Mac1,0%
PGS	Macambira	2,5	PGS-CNW-Mac2,5%
PGS	Macambira	5,0	PGS-CNW-Mac5,0%

5.6 Caracterização dos polímeros e compósitos

5.6.1 Análise Termogravimétrica - TGA

As análises termogravimétricas foram realizadas num equipamento DTG-60H da *Shimadzu*, na faixa de 25 a 650°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, sob atmosferas de argônio, com fluxo de 50mL/min. Foi observada a temperatura de início da degradação térmica (T_{ONSET}), determinada com o uso do software do programa, TA60, como sendo a intersecção da linha de extrapolação do início do evento térmico com a tangente à curva gerada no intervalo do evento térmico, que corresponde ao final da rampa de degradação.

5.6.2 Calorimetria Exploratória diferencial – DSC

As medidas de DSC do PGS-00 foram realizadas num equipamento DSC-60 da *Shimadzu*, realizados em atmosfera inerte de Argônio e foram levados em corridas de aquecimento e resfriamento por duas vezes. Os dois aquecimentos se deram com taxa de 10°C/min de 0 (zero) a 200°C e os dois resfriamentos com taxa de -10°C/min, de 200 a 0°C. para se manter a taxa nas temperaturas inferiores, foi adicionado nitrogênio líquido inicialmente para baixar a temperatura até um valor menor que zero e em seguida iniciaram-se os experimentos. Quando se atingiu a temperatura de 50°C nos dois resfriamentos foi adicionado nitrogênio para manter a taxa constante até atingir o valor do final da análise, 0°C.

5.6.3 Ensaio de tração

Os ensaios de tração, para a determinação das propriedades mecânicas dos polímeros e compósitos foram realizados segundo a norma ASTM D638-10 em um equipamento AG-X da *Shimadzu* com carga de 10kN, distância entre as garras de 20 mm e velocidade de puxamento de 5mm/min. Os corpos de prova foram obtidos a partir de um molde de aço 1045 com as dimensões estabelecidas na norma. Os ensaios foram feitos em temperatura ambiente (25°C).

5.6.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho - FTIR

Amostras de PGS sem reforço e com reforço de whiskers foram maceradas até se tornarem um material seco uniforme, de dimensões pequenas e depois pesados e adicionados ao KBr para homogeneização com percentual da amostra de 2% em, 2mg da amostra para 100mg de KBr para a formação das pastilhas. O equipamento usado foi um espectrofotômetro *Varian 3100 FTIR Excalibur Series* com comprimento de onda de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 1 cm^{-1} . Cada amostra passou por 64 varreduras (scans).

5.6.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os nanocompósitos foram analisados por MEV num equipamento LEO 1430, Oxford Instruments, com energia de excitação de 15,00kV. As amostras foram metalizadas com ouro em atmosfera de Argônio em um equipamento EMITECH, modelo K550X sob vácuo.

6. Resultados e Discussões

Os ensaios realizados com as fibras, os polímeros e os compósitos serão apresentados a seguir. Os gráficos, tabelas e valores correspondem a resultados de análise química (teor de celulose e lignina) das fibras e rendimento da extração, análises térmicas (TGA), AFM, DRX e MEV para as fibras moídas sem tratamento e tratadas nos estágios de mercerização/branqueamento, assim como para os whiskers. Logo após os resultados para os polímeros e compósitos, que são as análises térmicas (TGA e DSC), Ensaios de tração, FTIR e MEV.

6.1 Caracterização das fibras

6.1.1 Análise química

A análise de componentes químicos na fibra permitiu predizer quanto de material lignocelulósico tem presente nas amostras de fibras de caroá e macambira. A Tabela 4 apresenta os teores de holocelulose, celulose e lignina das fibras analisadas, onde foi percebida uma redução nos teores de lignina e conseqüente aumento no teor de celulose após a mercerização, aliada a uma grande perda de massa do material inicial, dado que as duas fibras sem tratamento apresentam teores de lignina altos, cerca de 60% para macambira e 70% para caroá, quando comparadas com fibras já estudadas, como as de coco [98], com valores entre 37 e 44%.

No caso da macambira, o teor de lignina, com o tratamento alcalino, reduziu de 60% para 18%, uma queda de cerca de 70% o seu valor. Isso se deve ao fato do tratamento alcalino remover parte da fase amorfa da fibra, que contém lignina, alguns polissacarídeos e demais componentes como ceras e graxas, fazendo com que haja um aumento do teor de celulose. Isso também foi perceptível pelo rendimento reacional, onde para cada 20g de material colocado para mercerização, apenas de 15 a 16g restavam (cerca de 75-80%), indicando uma perda de 20-25%. Onde essa perda está diretamente ligada à retirada destes componentes. O teor de celulose subiu de 28% para 74% com os tratamentos alcalinos, indicando ainda a necessidade de outro tratamento para elevar ainda mais esse valor, pois no isolamento se faz necessário um teor de celulose alto, para evitar degradação precoce da amostra de whiskers de celulose, pois a lignina e outros componentes residuais são reativos ao ácido.

Para o caroá, o teor de lignina inicial (fibra sem tratamento) é muito alto, aproximadamente 70%. Porém este valor corresponde ao teor de lignina e de outros extratos não celulósicos amorfos, que não são totalmente removidos na análise. Este valor é reduzido para 31% após mercerização, seguida de branqueamento e depois outra mercerização, mostrando que a fibra tem um percentual de material amorfo muito grande, sendo assim, tratamentos mais severos foram necessários para se obter a polpa celulósica mais pura. Foram feitos três estágios de branqueamento nessa fibra, com o intuito de remover a lignina e demais componentes amorfos, restando apenas a celulose. Nota-se que o teor de celulose, mesmo após a mercerização ainda é relativamente baixo, e por isso foram necessários os três estágios de branqueamento com clorito de sódio para a completa remoção dos componentes. O rendimento reacional, como era de se esperar, foi menor que o da macambira, onde para cada 15g de material colocado no início da mercerização, apenas 9 a 11g restavam, indicando uma perda de 27-40% do material inicial. O teor de celulose subiu de 26,90 para aproximadamente 57%, tendo dobrado o valor inicial, necessitando outros tratamentos, que foram realizados na forma de branqueamentos em três estágios consecutivos.

Os demais teores, mostrados na Tabela 4, correspondem às graxas, polissacarídeos, clorofila e demais constituintes naturais das folhas das plantas, que não foram objeto de estudo nessa pesquisa, sendo retirados ao longo do processo nos tratamentos de mercerização e branqueamento. Além disso, ao longo do processo de tratamento há o fator perda de uma etapa para outra, também contribuindo para o aumento dos itens indeterminados.

Tabela 4: Teores de componentes das fibras lignocelulósicas

AMOSTRA	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Outros (%)
Macambira sem tratamento	28,58	2,39	59,81	9,22
Macambira mercerizada	74,53	3,37	18,38	3,72
Caroá sem tratamento	26,90	0,41	69,05	3,64
Caroá mercerizado	56,87	8,12	31,01	4,00

6.1.2 Rendimento da extração

A relação entre a massa de whiskers obtida e a massa inicial branqueada usada para o processo mostrou um valor de 30,29% para as fibras de caroá, indicando que a partir do material branqueado, apresenta uma grande quantidade de material celulósico amorfo, mesmo com teor de celulose alto.

Para os whiskers obtidos a partir da macambira a relação entre a massa de whiskers obtida e a celulose inicialmente colocada tem um valor de 52,54%, mostrando que o seu conteúdo cristalino é mais organizado que na fibra anterior, apresentando um rendimento quase que o dobro da mesma. Os whiskers foram obtidos em solução aquosa com teores médios de 61,7mg/mL para o caso do caroá e de 31,8mg/mL para a macambira.

6.1.3 Análise termogravimétrica

De uma maneira geral, as técnicas de TG, com sua derivada DTG, foram utilizadas com o intuito de avaliar a estabilidade e a decomposição térmica das fibras de Caroá e Macambira em todos os estágios, desde puras (sem tratamento) até no final, com os branqueamentos que foram necessários, em função da perda de massa das mesmas.

As fibras de caroá sem tratamento e tratadas apresentam um ligeiro acréscimo na temperatura de início de degradação (T_{ONSET}) com os tratamentos alcalinos com hidróxido de sódio e também com os branqueamentos em meio ácido com clorito de sódio, porém apresentam uma queda significativa quando são isoladas com ácido sulfúrico, como exibido na Tabela 5. Para as fibras de macambira também é observado o mesmo comportamento, porém com uma variação maior, sendo 238°C a T_{ONSET} para a amostra sem tratamento até 298°C para a fibra com dois estágios de branqueamento, mostrado na Tabela 6, com todas as temperaturas de início de degradação.

Esse aumento na estabilidade térmica das fibras tratadas com hidróxido de sódio é esperado visto que ele promove a transformação de celulose I para celulose II, que tem uma estabilidade térmica maior, sendo melhor se caso de processamento em temperaturas mais elevadas. A fibra de macambira recebe dois tratamentos com NaOH, dado que após o primeiro estágio de branqueamento ela é submetida a uma nova mercerização e, em seguida, o segundo branqueamento.

Tabela 5: Temperatura de decomposição inicial para fibras de caroá

CAROÁ	$T_{ONSET}(^{\circ}C)$
Car s/t	257
Car MRZ	268
Car 1BC	280
Car 2BC	290
Car 3BC	288
Car EXD	184

Tabela 6: Temperatura de decomposição inicial para fibras de macambira

MACAMBIRA	T _{ONSET} (°C)
Mac s/t	238
Mac MRZ	282
Mac 1BC	294
Mac 2BC	298
Mac EXD	185

As curvas de degradação térmica para caroá e macambira estão dispostas nas Figuras 15 e 16, respectivamente, onde é possível verificar o perfil de decomposição térmica ao longo do processo de aquecimento. Também são mostradas as curvas de DTG para as duas amostras, com os picos indicando as perdas de voláteis, transformações químicas e decomposição do material analisado. Todas as amostras de caroá, com exceção dos whiskers (Caroá EXD), são termicamente estáveis na região entre 100 e 250°C, região onde não ocorrem mudanças significativas, sendo uma região possível de se processar materiais compósitos e fazer estudos, já que uma faixa de 150°C fornece segurança para o aquecimento/resfriamento do processo sem perdas consideráveis. A macambira, também com exceção dos whiskers, dispõe de uma estabilidade térmica em uma faixa próxima, de 100 a 240°C para a fibra sem tratamento e de 100 a 280°C para os demais estágios, mostrando uma faixa de 180°C, sendo mais ampla que o anterior.

Houve algumas reações em faixa de temperatura muito próximas nas amostras de caroá e macambira, e não foram evidenciadas nas curvas de TGA, e isso pode ser analisado com o auxílio das curvas de DTG, mostradas nas Figuras 17 e 18, caracterizando as transformações nas amostras fibrosas presentes.

É observado o pico de maior intensidade para todas as amostras de caroá em uma temperatura próxima aos 350°C, com uma variação para direita e para a esquerda. Esse pico intenso corresponde à degradação da lignina residual da fibra e também se refere à quebra do resíduo da degradação da celulose em outros produtos de baixa massa molecular. A partir da curva de TGA não é possível dizer que a estabilidade térmica melhora ao longo dos tratamentos com hidróxido de sódio e clorito de sódio, mas a partir dos picos da DTG pode se verificar a intensidade do pico para a amostra que recebeu três branqueamentos. O pico é bem mais destacado, mostrando que, quando tem um percentual de celulose elevado há uma melhora significativa na estabilidade, mostrando que após esse pico de degradação, o material não variou muito até o final do processo. Já para o caso das fibras sem tratamento, após o pico máximo ainda há a presença de outro pico próximo aos 440°C, caracterizando a degradação

dos componentes oleaginosos presentes na fibra. Esses são removidos ainda no primeiro tratamento da fibra, pois não aparece e nenhuma outra amostra de caroá.

As fibras de macambira aumentam a estabilidade com os tratamentos, com exceção dos whiskers, como já citado, porém a fibra sem tratamento apresenta o seu pico mais intenso em torno dos 330°C, mostrado na Figura 18. Esse é um pico largo, onde mostra que a maior parte da amostra foi degradada nesse ponto. Há um melhoramento, como esperado, com a fibra mercerizada, tendo um pico próximo aos 400°C, caracterizado pela degradação da celulose presente. As amostras branqueadas, com um e dois estágios, apresentam picos tão próximos que são difíceis de observar no mesmo gráfico, por estarem praticamente sobrepostos e próximos aos 470°C. Após esse pico, nas temperaturas mais elevadas, não se observa outros picos, tendo a amostra sido totalmente degradada até os 400°C.

O fato dos whiskers apresentarem valores inferiores em relação à estabilidade térmica quando comparadas com as fibras sem tratamento e tratadas com hidróxido de sódio e clorito de sódio é um resultado já citado na literatura, onde os estudos revelam que o processo usado (extração ácida) provoca a incorporação de grupos sulfatos nos cristais de celulose, e isso ocorre porque os grupos sulfato exercem um efeito catalítico nas reações de degradação térmica da celulose [99]. Sendo assim, já era esperado, tanto para os whiskers de caroá como os de macambira, esse valor mais baixo.

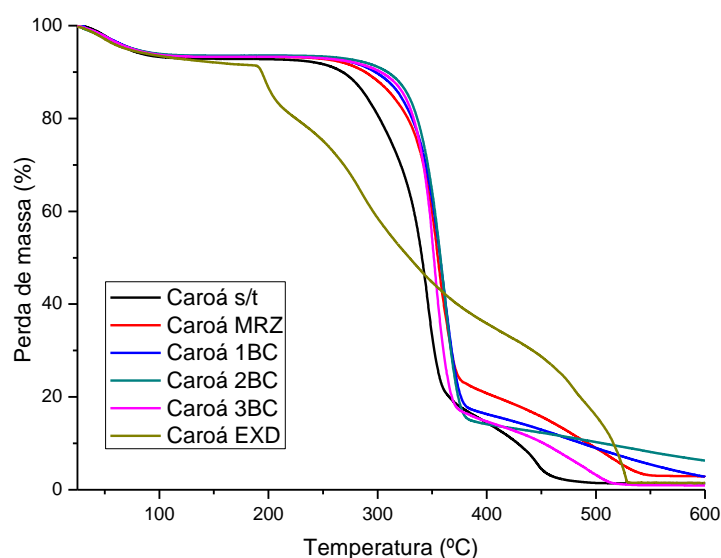


Figura 15: Perfil de comportamento térmico das amostras de caroá

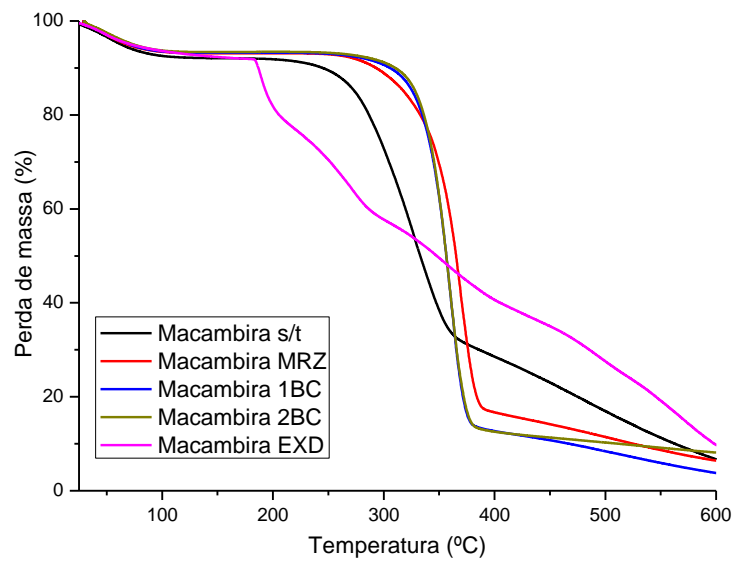


Figura 16: Perfil de comportamento térmico das amostras de macambira

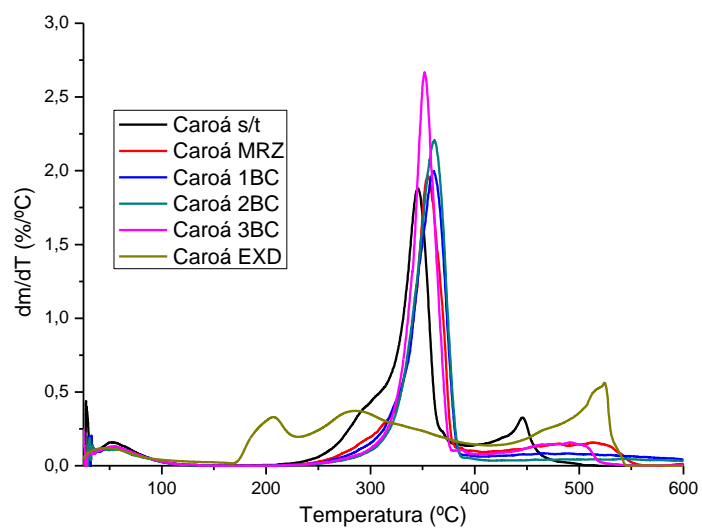


Figura 17: Curvas e picos de DTG para amostras de caroá

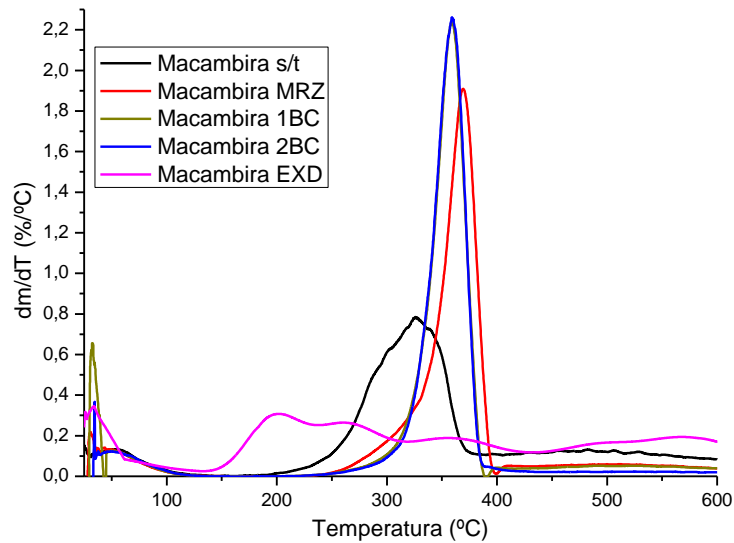


Figura 18: Curvas e picos de DTG para amostras de macambira

A análise termogravimétrica em atmosfera inerte da amostra de whiskers obtidos de caroá tem um comportamento de perda de massa em etapas, mostrado na Figura 15, com uma TONSET de 178°C e faixa de perda de massa entre essa a 536°C. Na faixa entre 25 e 180°C se verifica uma perda de massa inicial, relativa à perda de voláteis, como água, por exemplo. A partir desse ponto se inicia a degradação. A curva de DTG mostra um comportamento com vários picos, correspondendo ao início da degradação, outro em 285°C e outro em 480°C, observado na DTG apresentada na Figura 17. Cada pico representa um estágio de degradação da celulose, onde a perda de massa é mais acentuada e o material sofre algumas transformações. O primeiro pico observado na DTG dos whiskers do caroá indica a primeira faixa de degradação, onde componentes voláteis são degradados ou consumidos, como a água. Depois foi verificado outro pico indicando o início da perda de massa efetivamente no material fibroso, onde são verificados três picos com intensidades próximas, indicando as transformações que ocorreram na celulose ao longo do aquecimento, mas todas de degradação da celulose e de componentes que foram originados a partir de suas reações. Sabe-se que não acontecem reações de combustão porque o aquecimento se deu em atmosfera inerte, tornando impossível a reação com oxigênio para ocorrer a combustão.

Os whiskers obtidos a partir da polpa celulósica de macambira branqueada apresentam um comportamento térmico semelhante ao caroá, com uma TONSET de 180°C e faixa de perda de massa entre essa e a temperatura de 600°C, mostrando ser um pouco mais resistente, se

comparado ao caroá. Há uma primeira faixa de perda de massa, correspondendo a 8%, referente a componentes voláteis, como água. Em seguida é observada, como na Figura 19, uma perda de massa mais acentuada, gerando um pico elevado na DTG (Figura 20) em torno dos 200°C, e demais picos de menor intensidade, caracterizando a degradação térmica da celulose ao longo do aquecimento. O comportamento (degradação térmica) dos whiskers de macambira se assemelha muito ao observado para o caroá, estando alguns dados, como T_{ONSET} tão próximos que, estatisticamente, podem ser considerados iguais. Uma observação da curva de TGA mostra um comportamento relativamente similar, dado que são fibras oriundas da mesma região (semiárido brasileiro) e foram obtidas de locais muito próximos. Além disso, os tratamentos até a obtenção da celulose foram também similares, fazendo com que as fibras tenham essa tendência a serem parecidas. Torna-se evidente a proximidade na temperatura de início de degradação para ambas, assim como o comportamento até os 180°C, porém a CNW de caroá tem uma estabilidade um pouco maior até os 305°C, onde fica igual, depois apresenta uma estabilidade menor que a CNW de macambira, que perde a sua massa totalmente até próximo dos 530°C. Além disso, a macambira ainda resiste e apresenta uma massa que não degrada até os 600°C.

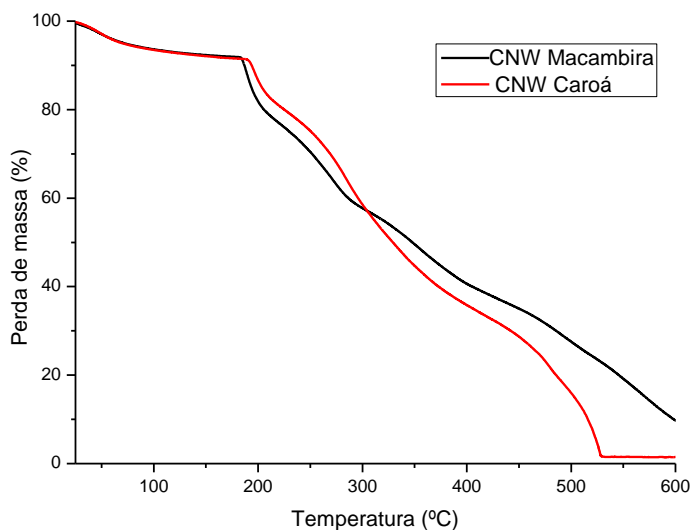


Figura 19: Comparativo da TGA dos whiskers de caroá e macambira

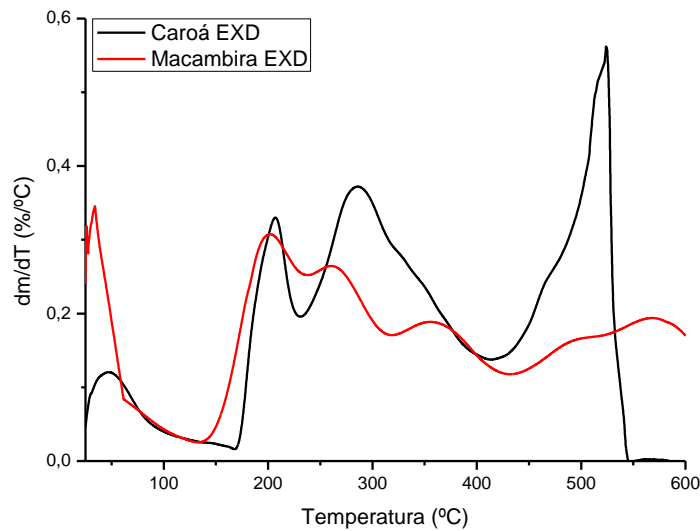


Figura 20: Comparativo da DTG dos whiskers de caroá e macambira

6.1.4 Microscopia de força atômica

Imagens de AFM mostram a morfologia dos whiskers obtidos com tempo de extração de 60 minutos, onde se percebeu a variação no formato e também na qualidade dos whiskers obtidos. Também foram observadas variações de tamanho entre elas, porém com uma distribuição de valores em torno da média, para a maioria dos casos.

Os whiskers obtidos de caroá apresentaram comprimentos de 203 até 296 nm e os diâmetros variaram de 31 a 59 nm. Entretanto, é observada uma tendência maior dos whiskers apresentarem comprimentos entre 200 e 240 nm, pois apenas três whiskers observados apresentaram valor acima de 240 nm. Para o diâmetro, foi verificado, como está apresentado na Tabela 7. Por outro lado, os whiskers obtidos da macambira apresentaram um tamanho médio menor, porém apresenta amostras tanto com valores superiores como inferiores em relação ao diâmetro e comprimento. Estes whiskers apresentaram variação de 214 a 262 nm, apresentando uma maior uniformidade, verificada através do desvio padrão, que, em todos os casos, foi inferior ao dos whiskers de caroá. Todos esses valores estão apresentados na Tabela 8, para o tempo de extração de 60 minutos, que foi o tempo usado no procedimento de isolamento para a obtenção dos whiskers usados na confecção dos nanocompósitos.

As medições dos whiskers foram feitos a partir das imagens mostradas no ANEXO III. As morfologias e distribuições dos whiskers de caroá e macambira estão apresentadas nas Figuras 21 a 24.

Tabela 7: Caracterização morfológica: dimensões dos whiskers de caroá

Amostra	Comprimento (nm)	Diâmetro (nm)	L/D
01	240	51	4,7
02	296	31	9,5
03	217	55	4,0
04	248	46	5,4
05	242	52	4,7
06	280	59	4,7
07	203	34	6,0
08	289	50	5,8
09	248	39	6,4
10	231	57	4,1
Médias	253±32	51±14	5,3±1,6

Tabela 8: Caracterização morfológica: dimensões dos whiskers de macambira

Amostra	Comprimento (nm)	Diâmetro (nm)	L/D
01	251	41	6,1
02	239	51	4,7
03	221	43	5,1
04	238	54	4,4
05	209	34	6,1
06	243	61	4,0
07	214	41	5,2
08	259	47	5,5
09	233	41	5,7
10	262	47	5,6
Médias	237±18	46±8	5,2±0,7

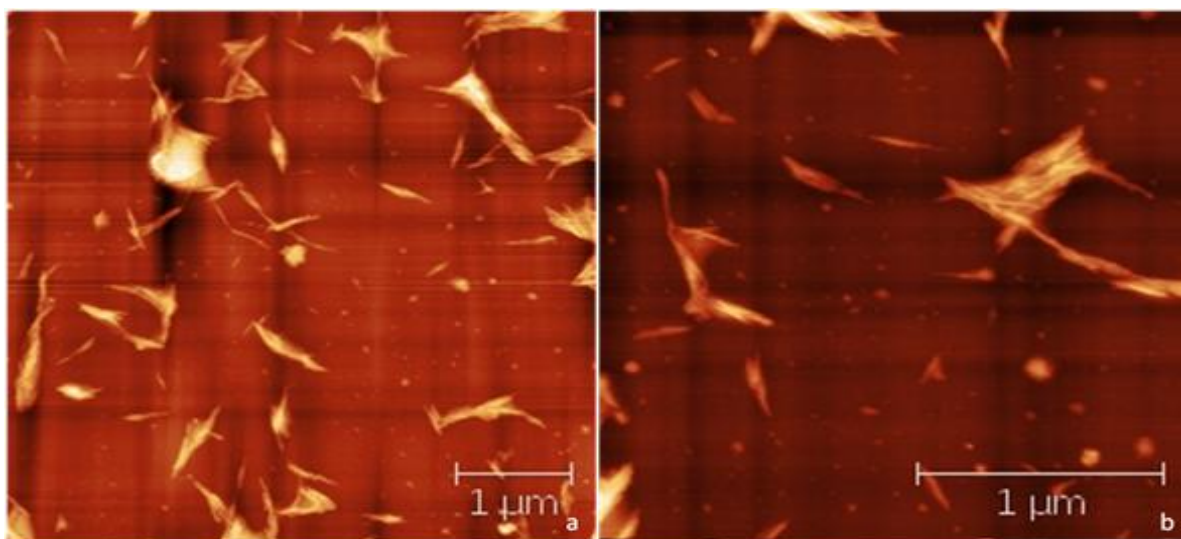


Figura 21: AFM de caroá mostrando distribuição de whiskers a 45°C por 60 minutos

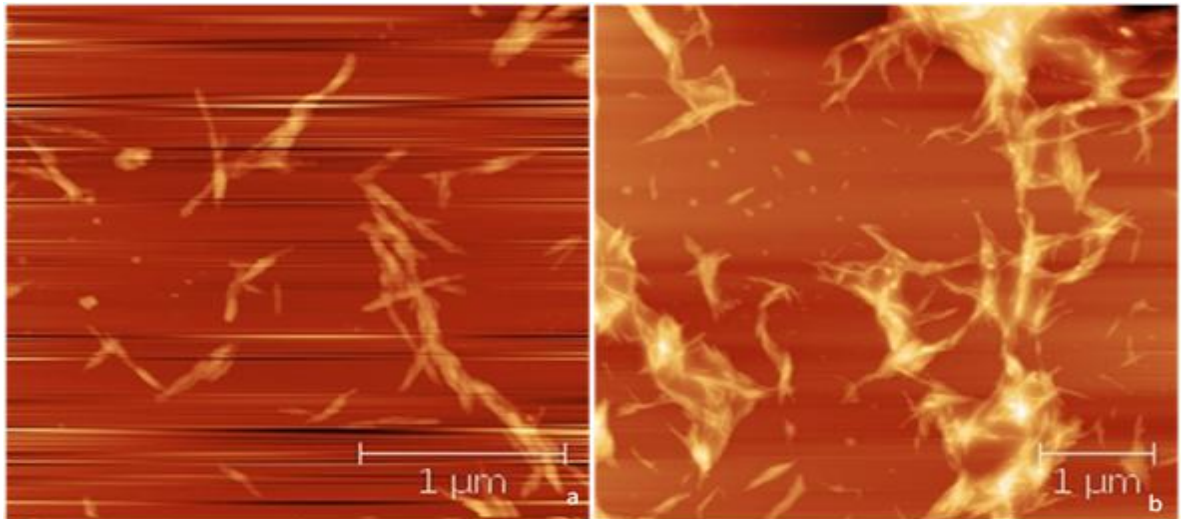


Figura 22: Whiskers de caroá (a) dispersos e (b) aglomerados - 45°C e 60 minutos

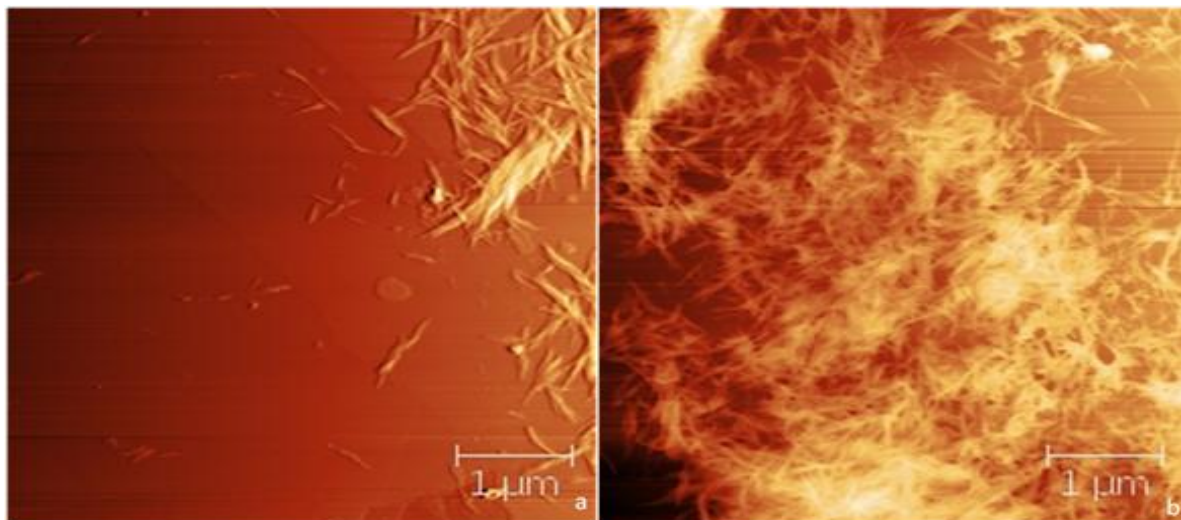


Figura 23: AFM de macambira mostrando distribuição de whiskers a 45°C por 60 minutos

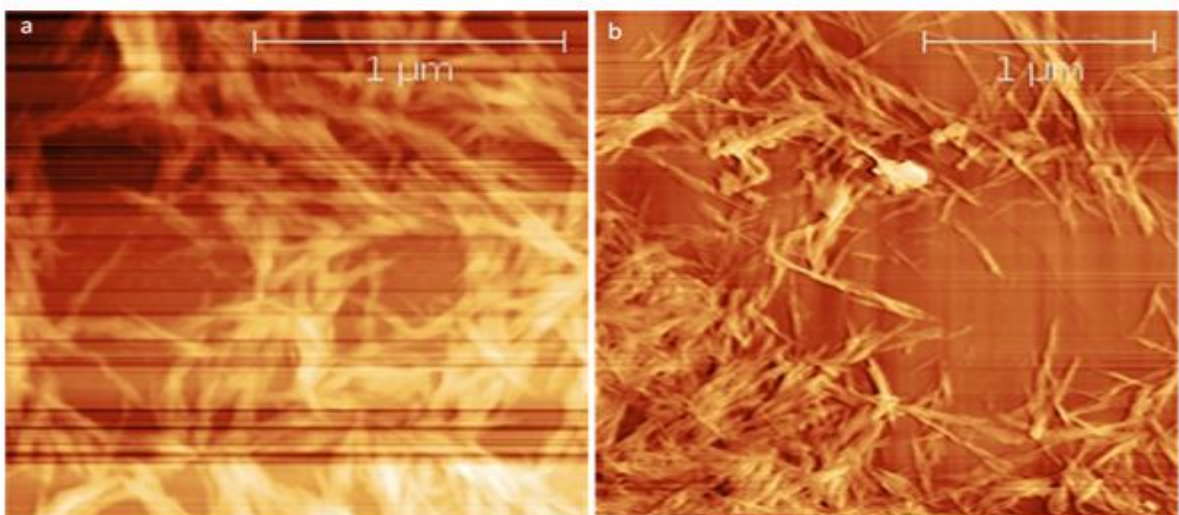


Figura 24: Whiskers de macambira em duas amostras - 45°C e 60 minutos

O formato acicular dos whiskers obtidos foi observado nas Figuras 21-24, para o tempo de extração de 60 minutos. O procedimento adotado para o isolamento foi com o tempo de extração de 60 minutos, que foi o tempo de extração onde os whiskers apresentaram uma melhor distribuição e formato, além de uma melhor razão de aspecto. A partir das imagens de AFM também foi observado que há uma tendência dos whiskers ficarem aglomerados, o que dificulta a determinação de suas dimensões.

A análise morfológica por AFM permitiu determinar as razões de aspecto dos whiskers de celulose obtidos a partir do caroá e da macambira branqueadas em procedimento de isolamento a 45°C com tempo de extração de 60 minutos.

6.1.5 Difratomia de raios X

A análise de DRX das fibras permitiu estimar os valores correspondentes à cristalinidade das fibras puras e nos estágios de tratamento, onde foi verificada através da distribuição dos picos e da região amorfa a partir área sob a curva, observada a partir dos difratogramas obtidos.

Os índices de cristalinidade observados para amostrar de fibras de Caroá em todos os estágios de tratamento não apresentaram uma variação muito grande, partindo de 62 até 70%, onde o crescimento se deu de acordo com os tratamentos nos estágios de branqueamento, mas não seguiu o mesmo comportamento quando comparadas com as fibras sem tratamento e isoladas. Sendo assim, os tratamentos de branqueamento, no geral, tendem a remover componentes amorfos de menor cristalinidade e mantém os que apresentam valor de cristalinidade mais elevado.

As fibras de Macambira apresentaram uma variação maior quando comparado com o anterior, partindo de 51 para 75% na cristalinidade, mostrando claramente a influência dos tratamentos no arranjo molecular e na remoção de material não cristalino com as etapas de mercerização e nos estágios de branqueamento, o que garante que a estrutura celulósica encontrada na macambira reagiu com o hidróxido e com o clorito de sódio de maneira a organizar mais as cadeias celulósicas.

Os picos da Figura 25 para as amostras de caroá sem tratamento foram observados para ângulo 2θ iguais a 20 e 21°. As demais amostras, que sofreram tratamentos alcalinos intermediários (Solução 10% de NaOH) apresentaram comportamento similar, apenas com variação na intensidade dos picos, porém sem transformação de estrutura, com todos os picos

em ângulos de 15, 17 e 22,5°, que são característicos da celulose tipo I, indicando que o tratamento alcalino, assim como os branqueamentos, não modificaram a estrutura da celulose ao longo dos tratamentos [100, 101].

Apresentando um comportamento muito similar ao caroá, no que diz respeito aos ângulos onde os picos cristalinos surgem, a macambira, Figura 26, apresenta picos em 15, 17 e em 22,5° para as amostras mercerizada e nos dois branqueamentos, ficando a amostra sem tratamento com um pico definido apenas em 21°, caracterizando algumas alterações na estrutura da celulose quando está associada a outros componentes. A amostra de celulose proveniente da macambira isolada tem um leve desvio, estando o pico mais intenso que os outros e com ângulo de 22°. Essa apresentou a cristalinidade de 75%.

Tabela 9: Índices de cristalinidade para fibras de caroá e macambira

Fibra	Estágio	I _C (%)
Caroá	Sem tratamento	64
Caroá	Mercerizada	62
Caroá	1° branqueamento	64
Caroá	2° branqueamento	68
Caroá	3° branqueamento	70
Caroá	Whiskers	68
Macambira	Sem tratamento	51
Macambira	Mercerizada	64
Macambira	1° branqueamento	62
Macambira	2° branqueamento	62
Macambira	Whiskers	75

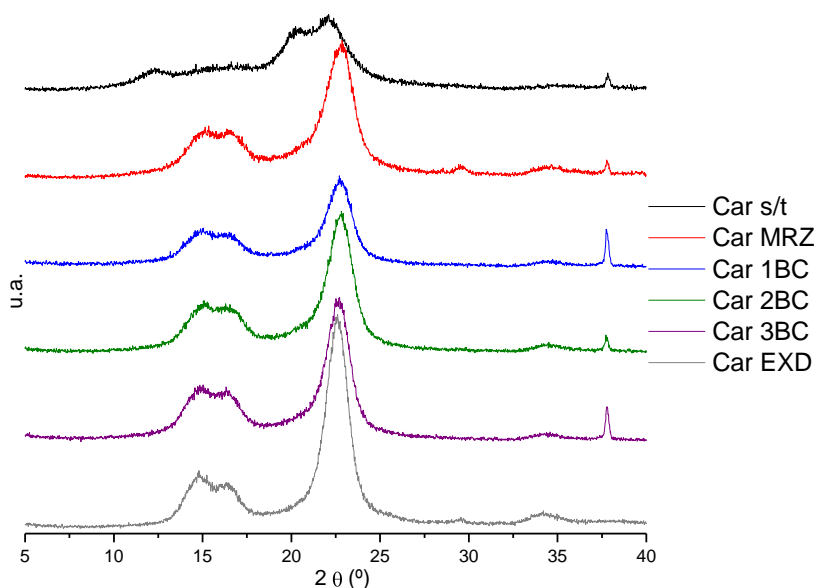


Figura 25: Difractometria de raios X para amostras de caroá nos estágios de tratamento

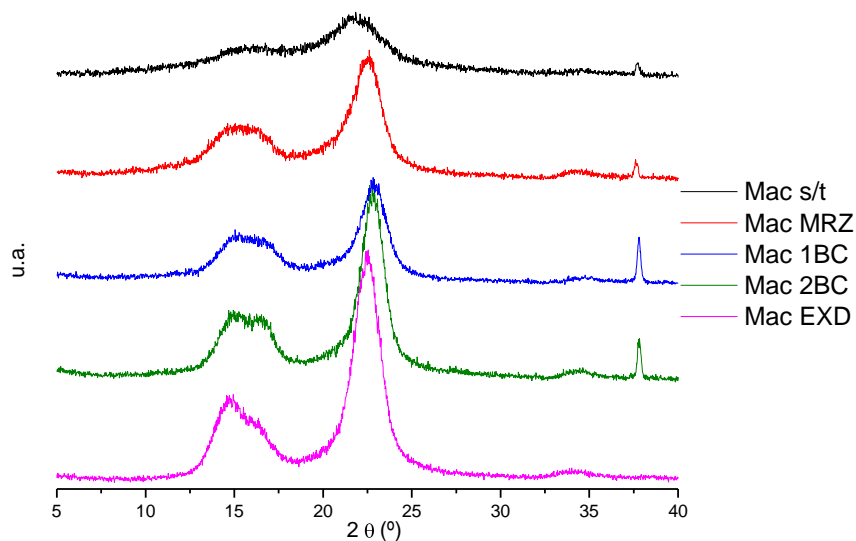


Figura 26: Difratoimetria de raios X para amostras de macambira nos estágios de tratamento

6.1.6 Microscopia eletrônica de varredura

Análises de MEV mostram o aspecto das fibras, onde se observa nas fibras sem tratamento uma considerável presença de componentes não celulósicos, como observado na Figura 27(a) e no detalhe da Figura 27(b), onde as fibras de caroá sem tratamento se mostram encobertas por uma camada de material não celulósico e não fibroso.

As fibras após o branqueamento apresentam um aspecto mais uniforme, contendo um arranjo linear de fibras, mostrando nos detalhes, como visto na Figura 28, onde surge um feixe formado por fibras muito pequenas, sendo micro ou até nanofibras contidas nessa fibra. As Figuras 28 (a) e (b) mostram que a fibra já não contém mais os materiais aglomerantes, ceras etc., sendo constituídos basicamente de fibras em feixes contendo os whiskers que serão obtidos através do processo de isolamento. As imagens mostram a eficácia do tratamento alcalino seguido de branqueamento, pois foi removido quase que totalmente o conteúdo não fibroso que antes constituía a fibra.

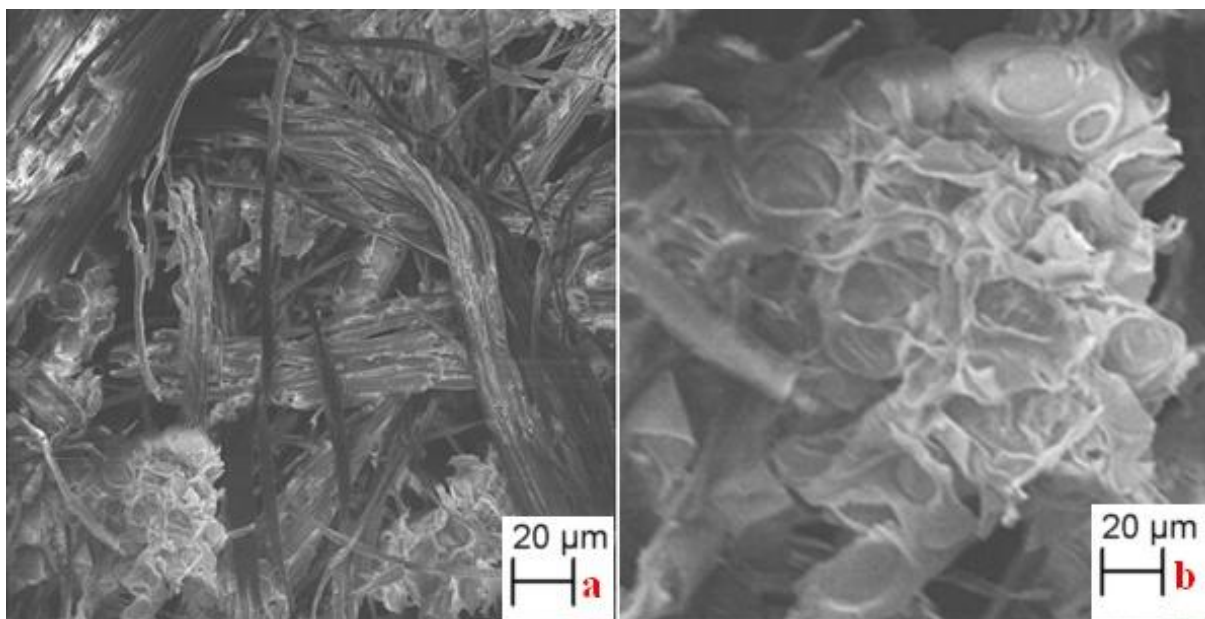


Figura 27: Caroá (a) sem tratamento e (b) detalhe para região não fibrosa

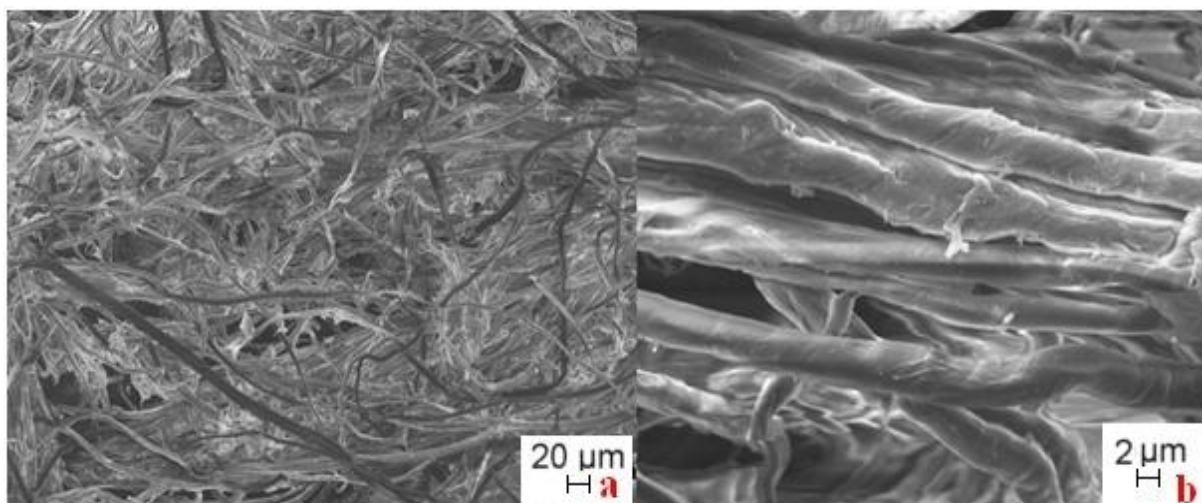


Figura 28: Caroá (a) branqueado e (b) detalhe das fibras sem aglomerantes

A evolução nos tratamentos das fibras de caroá permitiu observar como os componentes foram sendo extraídos, restando basicamente celulose no final dos tratamentos, desde a fibra sem tratamento até total com três branqueamentos, como mostrado na sequência de imagens da Figura 29, passando por sem tratamento, mercerizada e depois com um, dois e três estágios de branqueamento com clorito de sódio.

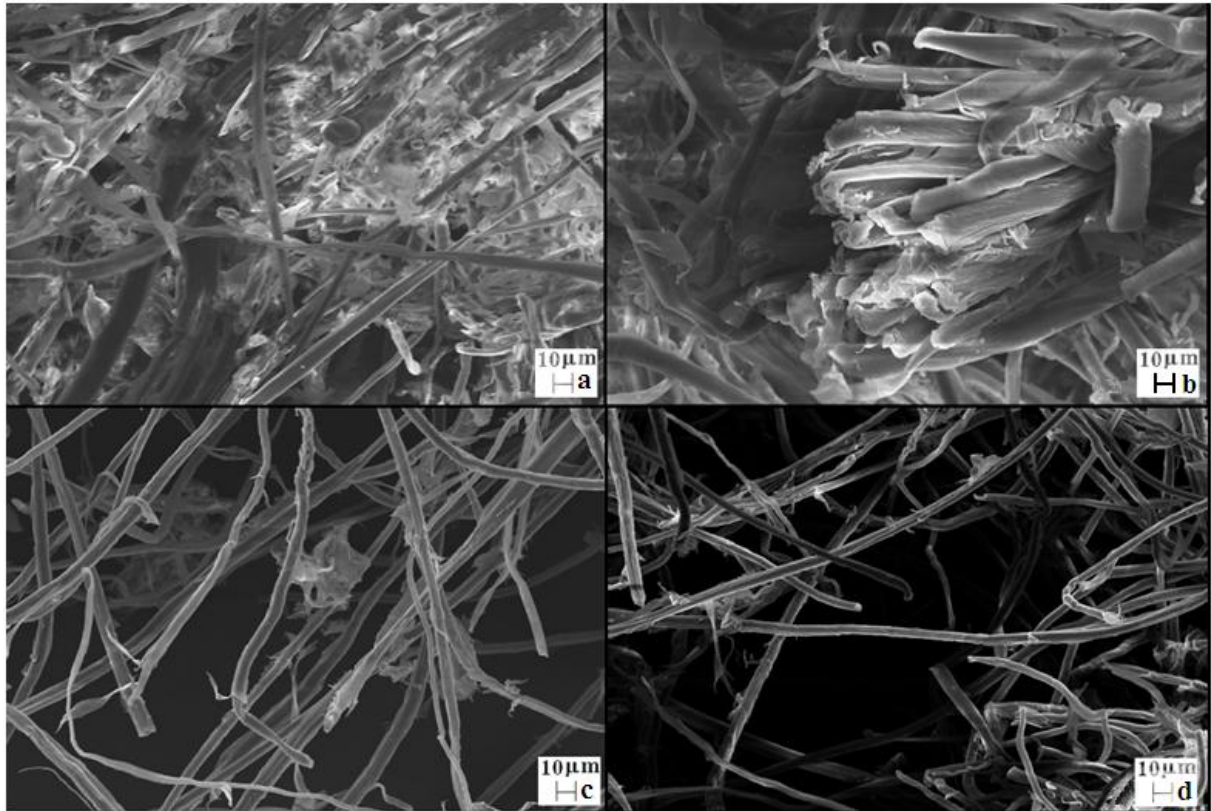


Figura 29: Caroá (a) sem tratamento; (b) mercerizada; (c) 1 branqueamento e (d) 2 branqueamentos

Assim como as fibras de caroá, as fibras de macambira também sofreram alguns tratamentos para obter a condição mínima para seguir ao processo de isolamento. Elas receberam tratamento alcalino com hidróxido de sódio 10%, em seguida branqueamento em meio ácido com solução 1% de clorito de sódio, seguido de novo tratamento alcalino nas mesmas condições e outro branqueamento nas mesmas condições experimentais. A evolução das fibras também se mostrou interessante, pois é perceptível a retirada dos componentes, que podem ser chamados contaminantes, ao longo dos tratamentos.

A fibra de macambira sem tratamento apresenta um aspecto muito variável, mostrando uma carga de componentes agregados à fibra muito elevada, apresentando já nesse estágio a necessidade da extração desses componentes. Pela morfologia observada na Figura 30 (a), os materiais presentes são graxas e ceras que aderem à sua superfície áspera. Na Figura 30 (d), que é da macambira após dois branqueamentos já foi possível observar as fibras bem mais soltas, indicando a retirada desse material ligante observado anteriormente. Sabe-se que a superfície é áspera através das imagens com aproximação maior, onde foi observada alta concentração de feixes de fibras unidos por uma espécie de ligante, mostrado na Figura 31, que é de uma amostra de macambira com um estágio de branqueamento.

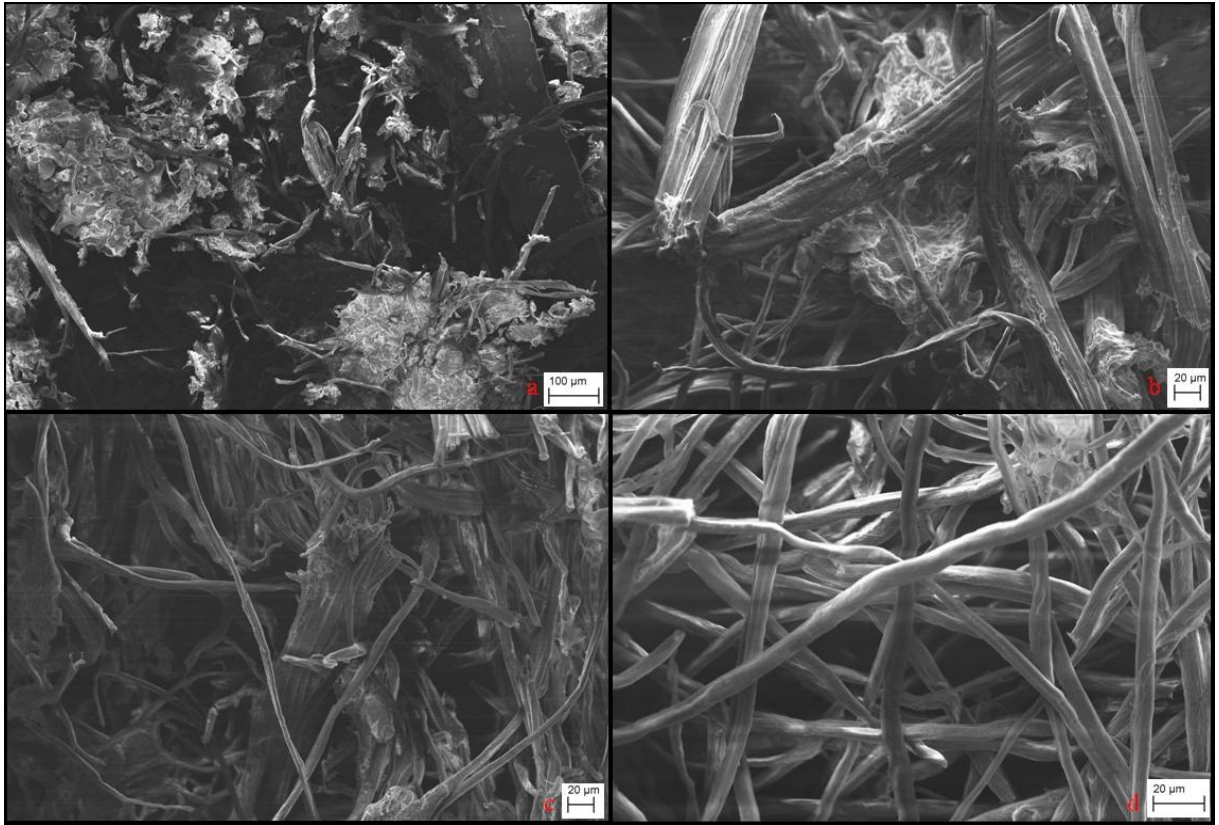


Figura 30: Macambira (a) sem tratamento; (b) mercerizada; (c) 1 branqueamento e (d) 2 branqueamentos

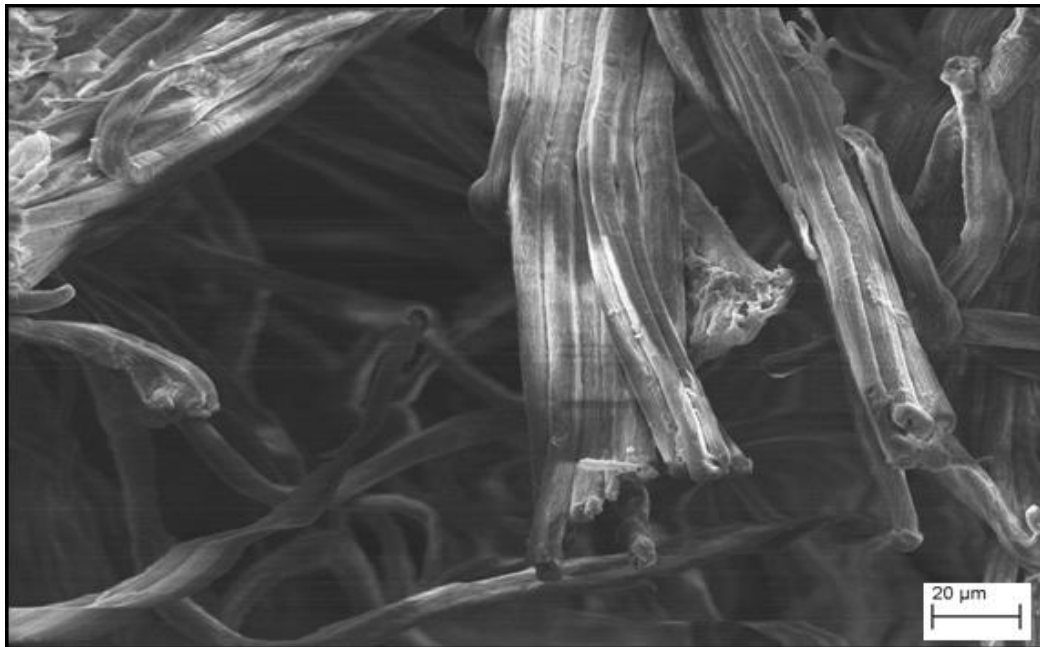


Figura 31: Macambira com um branqueamento mostrando feixes de fibras grudados

6.2 Caracterização dos polímeros e nanocompósitos

6.2.1 Análise termogravimétrica – TGA

O resultado obtido na análise térmica permitiu observar o comportamento da amostra de PGS quando o mesmo foi submetido a uma variação de temperatura sob fluxo contínuo e a uma taxa constante de aquecimento. Nesse processo a resposta do material (polímero) em relação a um referencial correspondeu ao resultado de suas interações com a energia recebida na forma de calor, finalizando em degradação e perda de massa ao longo do aquecimento controlado.

As análises de TGA foram usadas na avaliação da estabilidade térmica, assim como a decomposição das amostras de PGS sem reforço (PGS-00) e dos seus respectivos polímeros reforçados com whiskers de Caróá e Macambira nos teores predeterminados.

A faixa termicamente estável, observada pelas curvas de TGA para caróá e macambira, Figuras 32 e 33, são da temperatura ambiente (25°C) até o valor aproximado de 218°C, em média, para o PGS-Car e de 207°C para o PGS-Mac. A partir desse ponto outros eventos podem ser observados e estão detalhados posteriormente.

No caso do PGS reforçado com whiskers de caróá são observadas faixas de degradação similares, mostrado na Figura 32, tendo sempre uma menor, com perdas de 14 a 18% da massa, na faixa de 190 a 410°C, para todas as amostras, aproximadamente e uma segunda faixa de perda em torno dos 75% de massa, como pode ser visto na Tabela 10, com temperaturas entre 400 a 490, em média. Foram verificadas pequenas mudanças nas temperaturas de início de degradação (T_{ONSET}), com exceção do PGS-Car5,0%, que teve um aumento de aproximadamente 8% da média das demais amostras com diferentes teores de reforço. Isso ocorreu devido à interação dos whiskers com a matriz, retardando o início da degradação. Os dados para as faixas de degradação térmica estão dispostas na Tabela 11.

Assim como T_{ONSET} , a primeira faixa de degradação do PGS-Car5,0% também teve seu valor elevado em 11% da média das demais amostras. Isso mostra uma grande diferença que está relacionada com a quantidade de whiskers presentes e que estão dispersos na matriz polimérica. Os valores da média e desvio padrão para as amostras foram observados a partir de cálculos tanto com os valores para as cinco amostras como eliminando a de maior diferença, analisando assim sua discrepância em relação aos demais. A temperatura de início de degradação tem um valor médio de $218,2 \pm 3,3$ quando não considera o PGS-Car5,0%,

passando para $221,6 \pm 8,0$, mostrando um aumento no desvio padrão em quase três vezes. Estatisticamente os demais valores são iguais, ou seja, não variam com o teor de fibras adicionado à matriz polimérica. Já este é estatisticamente diferente, pois varia muito mais que o desvio padrão calculado. O mesmo acontece com a temperatura de início da primeira faixa de degradação, onde a média sem considerar o maior valor é de $204,5 \pm 8,9$, passando para $200 \pm 12,7$ quando este é considerado. O seu valor de 182°C é estatisticamente distinto dos demais, que estão na faixa de 198 a 217°C . Com isso foi analisado que o PGS-Car5,0% é o único com diferença estatística no comportamento térmico para temperatura de início de degradação e primeira faixa de degradação.

A segunda faixa apresenta valores próximos, dado que as faixas de temperatura observadas são próximas ao valor de 400°C , temperatura na qual a celulose já foi degradada, como será apresentada e discutida em tópico específico posteriormente. A partir desse ponto, como não há mais celulose (whiskers), era esperado que as amostras apresentassem o mesmo comportamento. Isso é observado pela perda de massa na faixa entre 400 e 500°C para o PGS-00 e com $0,5$ e $5,0\%$ e na faixa de 400 a 430°C para os que foram reforçados com $1,0$ e $2,5\%$ de whiskers. No primeiro caso foi verificado um comportamento similar ao polímero puro, o que era esperado. No segundo caso, essa perda de massa mais rápida pode ter sido devida à pequena quantidade de massa no início em relação às demais, facilitando a degradação com ação da temperatura.

Amostras de PGS-Mac, vistas na Figura 33, apresentaram temperatura de início de degradação térmica em valores menores que as anteriores, com uma T_{ONSET} média de $207 \pm 13,9^\circ\text{C}$ contra $221,6 \pm 8,0$, indicando que a perda de massa quando reforçadas com whiskers de macambira é mais rápida, porém como o percentual de perda nessa primeira faixa é menor, uma quantidade maior de material resiste mais tempo à ação da temperatura. Além dessa primeira faixa, como no caso do anterior, as amostras apresentaram outra faixa, com perdas de $81,2 \pm 5,2\%$. Nessas duas faixas praticamente todo o material é consumido, onde o restante é perdido inicialmente em voláteis presentes e também no final, após a segunda faixa, onde algum material remanescente degrada. Esse saldo pode ser de polímeros não curados completamente ou de fibras que não reagiram (interagiram) bem com a matriz polimérica, gerando outros componentes com faixa de degradação diferente.

Também para esses foram verificadas pequenas mudanças nas temperaturas de início de degradação (T_{ONSET}), com valor médio de $207,4 \pm 13,9$. Os dados para as faixas de degradação térmica estão dispostas na Tabela 10. A perda de massa na primeira faixa tem

valor médio de $9,7 \pm 1,7\%$ em uma faixa compreendida entre 180 e 380°C para todas as concentrações, tendo uma faixa de 200°C até o início da faixa com perda de massa mais intensa, na faixa dos 85%.

A celulose presente nos whiskers certamente deve ter sido consumida na primeira faixa de degradação. Sendo assim, a segunda faixa de decomposição apresenta valores de 340 a 382°C, mas com uma perda de massa muito similar, com todos os valores próximos da média, com desvio padrão pequeno.

Foi percebido que para as amostras de PGS-Car tem uma perda de massa na primeira faixa de $16,2 \pm 1,7$ contra $9,75 \pm 1,7\%$ para as amostras de PGS-Mac, isso mostra que o tipo de whisker presente altera o comportamento do compósito. Os compósitos reforçados com fibras de Macambira são mais resistentes no primeiro momento de perda de massa. Isso pode ser verificado na Tabela 11, onde mostra as faixas de primeira perda com valores relativamente próximos em relação à temperatura, ficando a diferença para o percentual de amostra consumida (degradada termicamente). Os picos da DTG, Figura 35 são em faixas de temperaturas muito próximas, variando apenas para a amostra com 5% de reforço, que tem um pico mais aberto e com liberação de menor quantidade de energia que os demais. O maior pico, com uma DTG no valor de aproximadamente $1,7 \text{ mg}/^\circ\text{C}$ foi observado para a amostra com 0,5% de reforço.

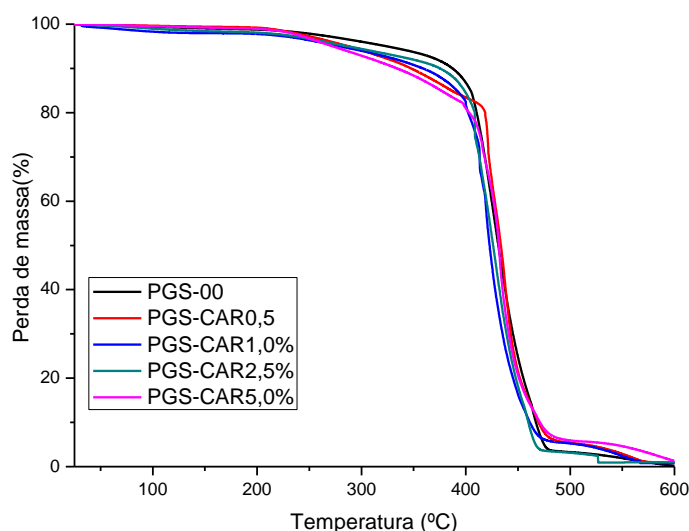


Figura 32: Perda de massa do PGS reforçado com whiskers de carvão

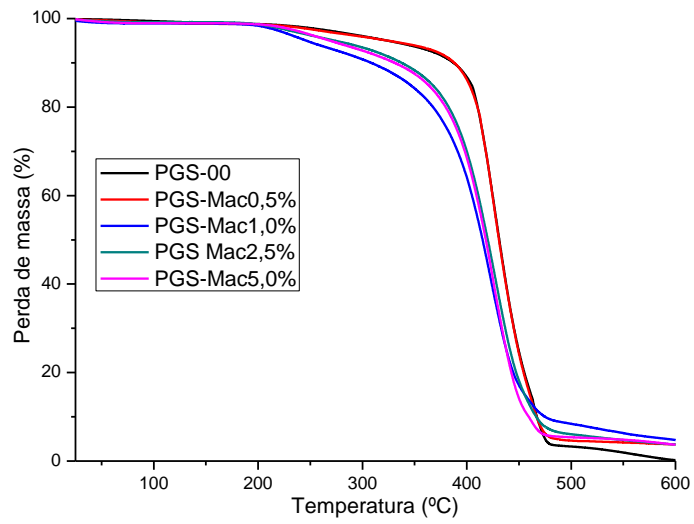


Figura 33: Perda de massa do PGS reforçado com whiskers de macambira

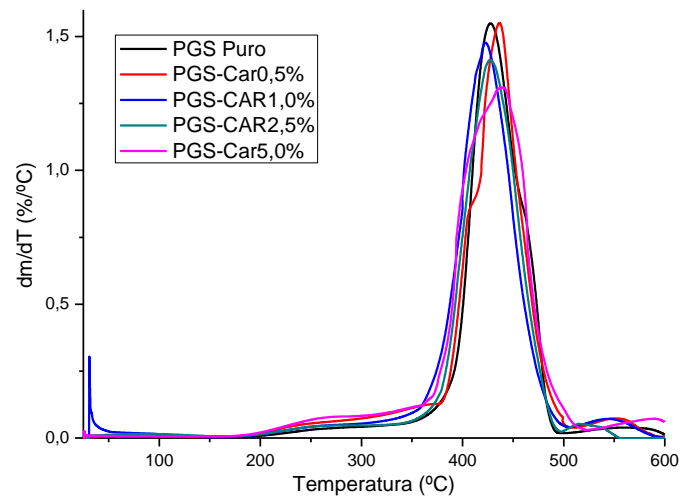


Figura 34: Curvas de DTG para PGS reforçado com whiskers de caroá

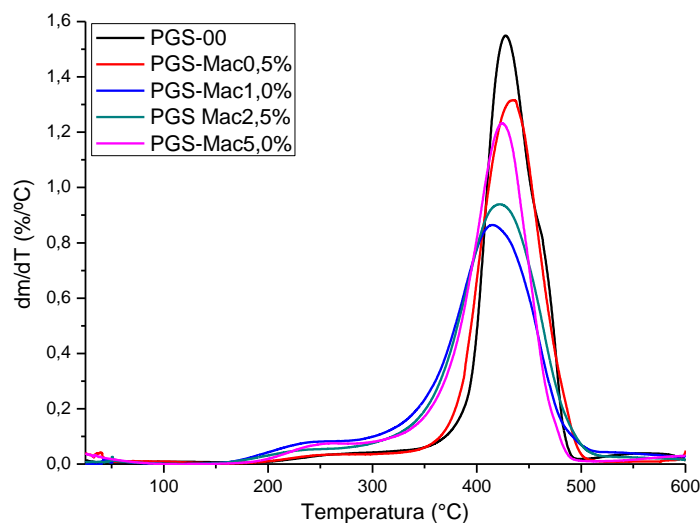


Figura 35: Curvas de DTG para PGS reforçado com whiskers de macambira

Tabela 10: Início de degradação térmica para PGS-caroá

AMOSTRA	T _{ONSET} (°C)	1ª Faixa (°C)	1ª Perda (%)	2ª Faixa (°C)	2ª Perda (%)
PGS-00	218	198-412	19	413-483	74
PGS-Car0,5%	214	205-415	18	416-490	75
PGS-Car1,0%	235	217-395	14	396-423	84
PGS-Car2,5%	219	198-405	16	406-420	80
PGS-Car5,0%	222	182-396	17	397-503	80

Tabela 11: Início de degradação térmica para PGS-macambira

AMOSTRA	T _{ONSET} (°C)	1ª Faixa (°C)	1ª Perda (%)	2ª Faixa (°C)	2ª Perda (%)
PGS-00	218	198-412	19	413-483	74
PGS-Mac0,5%	219	197-381	8	382-483	86
PGS-Mac1,0%	196	187-337	12	338-486	78
PGS-Mac2,5%	189	178-350	10	351-494	82
PGS-Mac5,0%	215	197-381	8	382-483	86

Curvas de DTG (Figuras 34 e 35) foram obtidas em derivação de primeiro grau, mostrando picos indicativos das regiões de maiores perda de massa para as amostras de PGS-Car e PGS-Mac em todas as concentrações, onde foram verificadas as temperaturas dos picos, sendo os pontos de maior perda de massa e caracterizando o total consumo do material por aquecimento. Os picos permitiram definir qual a região de maior perda de massa, assim como o ponto onde o material sofreu a maior transformação, porém levando em consideração que o que mais importa é a região de início da perda.

6.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

Eventos térmicos de primeira ordem foram observados nas curvas de DSC. Foram verificadas variações de entalpia através dos picos formados, que correspondem a mudanças na estruturas, que no caso de polímeros termoplásticos podem ser de cristalização, fusão etc. A esses picos, apresentados nas Figuras 36 e 37, em temperaturas próximas aos 50°C, está sendo atribuído na literatura que correspondem à cristalização da amostra. Sendo assim, os valores de energia em cada uma das amostras dos nanocompósitos reforçados com whiskers de caroá, macambira e também do PGS puro seriam valores indicativos de cristalização. Outra abordagem estudada na literatura é em relação a picos, tanto endotérmicos como exotérmicos, que surgem em temperaturas próximas a 0°C, e também em -20°C [91, 102-104]. A esses valores está atribuído fusão e cristalização, porém o PGS não é um polímero termoplástico e sim um termorrígido, não havendo cristalização. Tais picos são indicativos de cura residual do polímero. Não tem sentido citar cristalização quando se fala de um polímero termorrígido, uma vez que a mobilidade das cadeias após a cura está restrita, uma vez que a rede tridimensional foi formada, não tendo fusão, rearranjo molecular ou quaisquer alterações.

Em relação a esses picos se percebe um deslocamento na temperatura em que ocorre essa cura residual com o teor de whiskers, como é observado na Tabela 12.

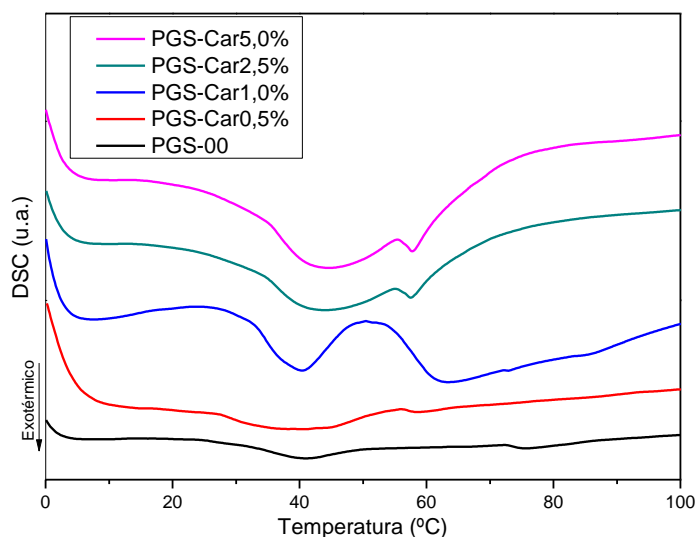


Figura 36: Curvas de DSC para primeiro aquecimento de PGS-Car

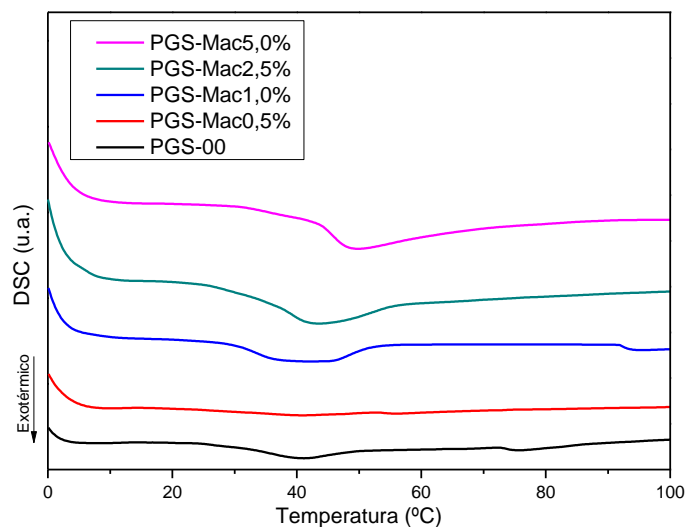


Figura 37: Curvas de DSC para primeiro aquecimento de PGS-Mac

Tabela 12: Temperatura e que ocorre a cura residual do PGS e nanocompósitos

AMOSTRA	Temperatura (°C)
PGS-00	40
PGS-Car0,5%	40
PGS-Car1,0%	40
PGS-Car2,5%	43
PGS-Car5,0%	44
PGS-Mac0,5%	41
PGS-Mac1,0%	44
PGS-Mac2,5%	43
PGS-Mac5,0%	48

6.2.3 Ensaio de Tração

A análise das propriedades mecânicas dos nanocompósitos obtidos com whiskers de celulose e de caroá nas composições propostas foi feita com corpos de prova submetidos à força de tração. As curvas de tensão versus deformação são mostradas na Figura 38 para o caso dos compósitos com whiskers de caroá e na Figura 39 para o caso da macambira. Dados físicos, obtidos dos gráficos, que são a Tensão máxima (σ_{max}), o Módulo Elástico (E) e a deformação (ϵ) são apresentados na Tabela 13.

O comportamento apresentado pelos nanocompósitos segue a tendência natural de reforço com fibras (ou whiskers). Como os whiskers agem como pontos onde trincas não conseguem propagar diretamente, há uma tendência das mesmas buscarem novos caminhos

para seguir, e com isso acaba necessitando de uma maior tensão, que é mostrado nas Figuras 39 e 40, onde com o aumento do teor de whiskers no polímero pode ser observada a elevação do valor da tensão máxima. Para todos os casos houve aumento. No caso do PGS-Car, este aumento foi mais significativo para as amostras de 1,0; 2,5 e 5,0% de reforço quando comparados do polímero puro. No caso do reforço no PGS-Mac é possível verificar o aumento para todos os teores de reforço, porém com 0,5 e 1,0% de whiskers não se percebe uma variação grande na deformação, mesmo assim a tensão máxima foi elevada.

O comportamento dos nanocompósitos foi coerente com o esperado, quando comparados entre si, dado que os whiskers agem como receptores da tensão para a carga aplicada, ou seja, o polímero transfere a tensão para os whiskers e a força necessária para romper é maior. Os nanocompósitos com reforço de 5,0%, tanto do PGS-Car como o PGS-Mac apresentaram um valor de deformação muito baixo. Era esperado que a deformação fosse menor que os outros, devido à quantidade de whiskers presentes, porém o que foi observado foi uma queda muito acentuada em relação aos outros nanocompósitos, o que indica que a interação polímero/reforço não foi tão efetiva quanto os demais. Os valores de 26% (PGS-Car5,0%) e 38% (PGS-Mac5,0%) foram muito inferiores. O que acontece é que o aumento no teor de fibras, pelo resultado mostrado, é interessante em todos os teores estudados. Os resultados médios observados e calculados de tensão máxima (ruptura), módulo de Young e deformação máxima na ruptura estão apresentados na Tabela 13, já as medidas se encontram no Anexo II.

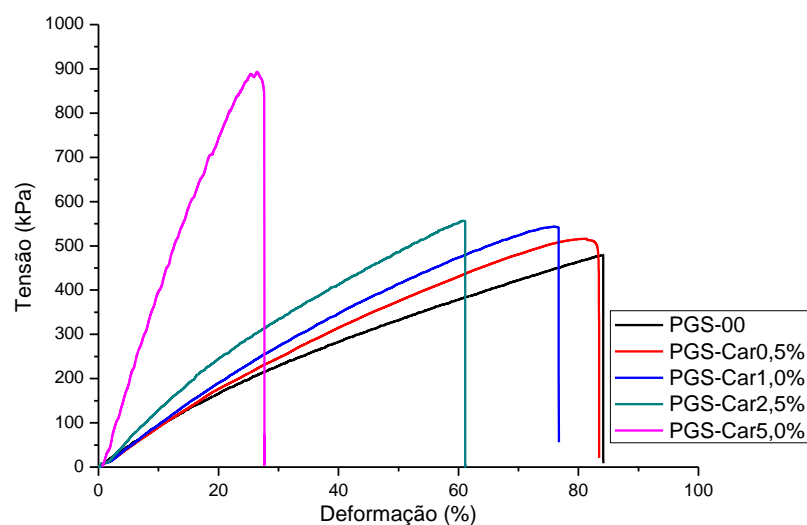


Figura 38: Ensaio de tração para compósitos de PGS com whiskers de caroá

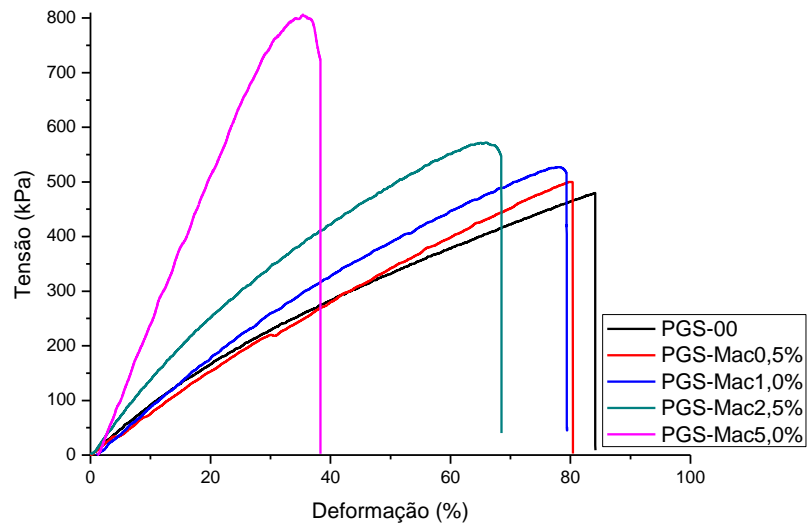


Figura 39: Ensaio de tração para compósitos de PGS com whiskers de macambira

Tabela 13: Propriedades mecânicas de nanocompósitos de PGS com whiskers de caroá e macambira

AMOSTRA	Tensão máxima σ_{\max} (kPa)	Deformação ϵ (%)	Módulo de Young E (kPa)
PGS Puro	479±7,9	84±1,4	570±3,3
PGS-CNW-Car0,5%	515±4,5	83±1,8	617±10
PGS-CNW-Car1,0%	543±5,1	76±3,4	718±32
PGS-CNW-Car2,5%	556±4,9	61±1,8	907±33
PGS-CNW-Car5,0%	891±21	26±4,0	3530±629
PGS-CNW-Mac0,5%	500±6,9	80±1,5	625±18
PGS-CNW-Mac1,0%	526±5,7	78±3,8	637±33
PGS-CNW-Mac2,5%	571±5,7	68±4,2	849±52
PGS-CNW-Mac5,0%	804±50	38±6,6	2188±442

A dispersão dos whiskers na matriz foi efetiva aparentemente para os teores de 0,5 a 2,5%. Por outro lado, os polímeros reforçados com 5,0% de whiskers não apresentaram boa dispersão do reforço na matriz, e isso ocorre dada a dificuldade em homogeneizar a mistura da matriz polimérica com a solução contendo os whiskers. No procedimento de cura foi observado surgimento de bolhas e alguns pontos onde a água ficou retida, e só após a cura completa eram identificados essas falhas. Mesmo assim o resultado do ensaio de tração mostrou que o aumento no teor de 2,5% para 5,0% conseguiu aumentar a tensão necessária para o rompimento do corpo de prova, assim como diminuiu a deformação.

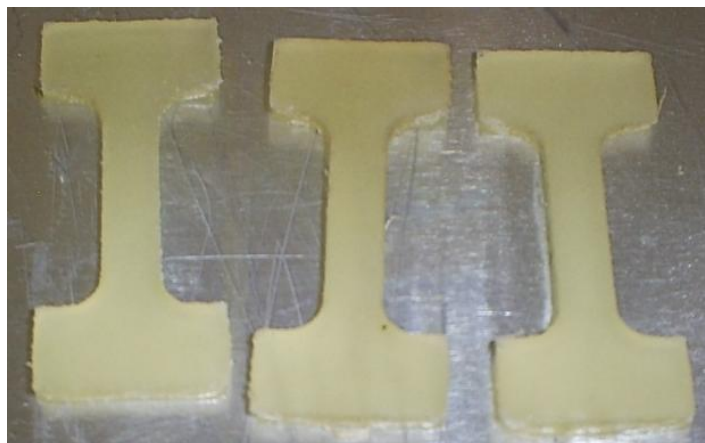


Figura 40: Corpos de prova de PGS-CNW-Car2,5%

6.2.4 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A identificação espectroscópica na região do Infravermelho serviu para determinar se as reações de polimerização ocorreram como esperado, através dos espectros gerando picos característicos dos grupos hidroxila (OH), carbonila (COOH) e dos grupos CH₂ esperados, formando o mero esperado através da extensão da reação. A interação dos grupos OH da celulose com o polímero também foi verificada através dos picos característicos para os grupos da celulose.

Um comparativo dos gráficos dos espectros do PGS-00 com os reforçados com whiskers de caroá são mostrados na Figura 41, já os gráficos dos espectros do PGS-00 com os reforçados com whiskers de Macambira estão apresentados na Figura 42, onde se percebe as pequenas alterações nas bandas para alguns componentes observados.

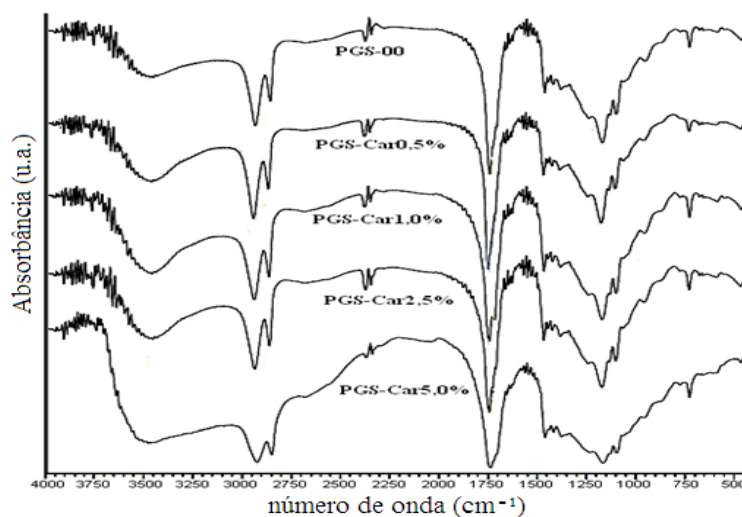


Figura 41: FTIR do PGS e dos nanocompósitos reforçados com whiskers de caroá

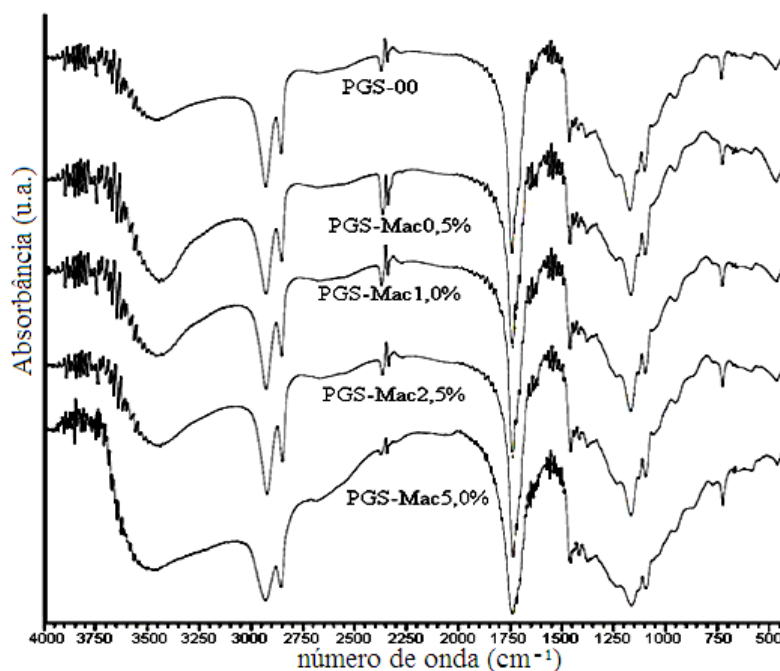


Figura 42: FTIR do PGS e dos nanocompósitos reforçados com whiskers de macambira

Levando em consideração o PGS, são exibidas bandas de em 3468 cm^{-1} , que é atribuída às vibrações de grupos OH por ligações de hidrogênio. Outra banda, em 2931 cm^{-1} é diretamente ligada com as vibrações de deformação axial dos grupos CH, seguida por uma banda de 2856 cm^{-1} , que é também de deformação axial, porém esta é mais fraca. O estiramento das ligações C=O foi observado através da banda 1739 cm^{-1} . Os ângulos das bandas 1462 cm^{-1} e 1381 cm^{-1} são atribuídas às deformações angulares simétricas de ligações CH, mas a banda 1462 cm^{-1} também está diretamente ligada ao grupo éster formada pela quebra do ácido carboxílico na reação de polimerização quando o ácido libera o H^+ , formando o grupo $R_1 - (\text{COO}) - R_2$, que é característico da função éster. Ainda em relação aos ésteres, foi verificada a banda 1238 cm^{-1} , com ligações não conjugadas. Nesses há a banda 1722 cm^{-1} , que tem uma ligação do tipo forte indicando a presença de ésteres conjugados e indica presença de formatos e acetatos, também pode ser característico de celulose, estando sobreposta. A banda 1168 cm^{-1} refere-se a grupos OH de alcoóis secundários saturados, que são as ligações do glicerol. A banda observada em 950 cm^{-1} é em relação ao ácido carboxílico formando dímeros, que é indicativo de reações paralelas (dimerização) do ácido sebáico. A banda observada em 725 cm^{-1} corresponde à deformação angular assimétrica fora do plano das ligações CH_2 [105, 106].

A celulose constituinte dos whiskers tem dois grupos hidroxila entre carbonos, um grupo cíclico com cinco carbonos e um oxigênio e um grupo similar ao metanol, com um

carbono seguido por hidroxila, além de hidroxilas que são quebradas na polimerização, ficando com oxigênios livres fazendo a ponte entre um mero e outro. Com isso o espectro das amostras de nanocompósitos reforçados com celulose deve apresentar picos característicos destes constituintes mencionados anteriormente. Na Figura 41 os espectros referentes aos polímeros reforçados com whiskers de caroá apresentam variações na intensidade em 1650 cm^{-1} até próximo dos 500 cm^{-1} . Estes valores correspondem às mudanças que a celulose proporcionou na estrutura da matriz, estando mais evidente com o aumento do percentual de celulose, onde a banda entre 1500 cm^{-1} e 1470 cm^{-1} corresponde ao grupo CH_2 ligado ao oxigênio em um anel pequeno, característico da celulose. A banda 1168 cm^{-1} também apresenta variação, que é característica na alteração da quantidade de hidroxilas presentes, já que a celulose também apresenta esse componente no seu mero constituinte. Já na Figura 42 os espectros referentes aos polímeros reforçados com whiskers de macambira apresentam variações na intensidade entre 1450 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} , já sendo um indicativo de menor interação com o polímero, pois não modificaram as bandas como os whiskers de caroá. A única banda que surge modificada realmente é a 1168 cm^{-1} , que tem seu valor com valor de absorção menor quando comparado ao do polímero puro (PGS-00). Este é bem acentuado no reforço com 5%, o que é esperado, já que essa banda corresponde justamente ao grupo OH constituinte na molécula de celulose.

Para ambos os reforços, o que pode ter acontecido para não apresentar tanta variação é o fato dos whiskers formarem aglomerados e na análise o valor referente aos whiskers ter sido aumentado no lugar dos aglomerados, chegando a sobrepor as bandas características do polímero, quando os comprimentos de onda são próximos, já que a celulose e o PGS têm muitos grupos em comum, como hidroxila, por exemplo.

6.2.5 Microscopia eletrônica de varredura

A interação dos whiskers com a matriz polimérica pode ser verificada através da morfologia dos corpos de prova. O efeito dos whiskers na matriz age desviando o sentido percorrido pela trinca, interrompendo a propagação ou fazendo com que ela mude a sua rota até conseguir romper o corpo de prova. A Figura 43 mostra as superfícies do PGS-00 (a) e (b), que é sem whiskers, o PGS-Car5,0% (c) e (d) e o PGS-Mac5,0% (e) e (f), onde cada uma apresenta sua distribuição ao longo da amostra fraturada. Foi verificado que as trincas nas amostras sem whiskers são diretas, sem camadas formadas pela ação dos whiskers, tendo a

fratura completa e sem interrupções. O efeito contrário é mostrado nas imagens que apresentam os reforços de whiskers, onde é possível verificar a presença das camadas, sendo uma provável ação dos whiskers presentes.

Além das fibras na superfície, também é possível verificar irregularidades da amostra, indicando que a fratura não foi linear, tendo pontos que receberam maior tensão e outros com menores. Isso foi observado provavelmente pela distribuição não uniforme dos whiskers na matriz. Essa distribuição irregular pode conferir ao material uma resistência mais elevada em um determinado ponto e uma resistência menor em outro, tornando a amostra não uniforme.

Por outro lado, a superfície do PGS-CNW-Mac5,0% foi analisada e surgem pontos, como pode ser visto na Figura 43(f), que é indicativo de uma região de aglomerados. Esses aglomerados fazem com que o material não tenha uma distribuição uniforme de suas propriedades ao longo da amostra, não tendo valores definidos para os resultados.

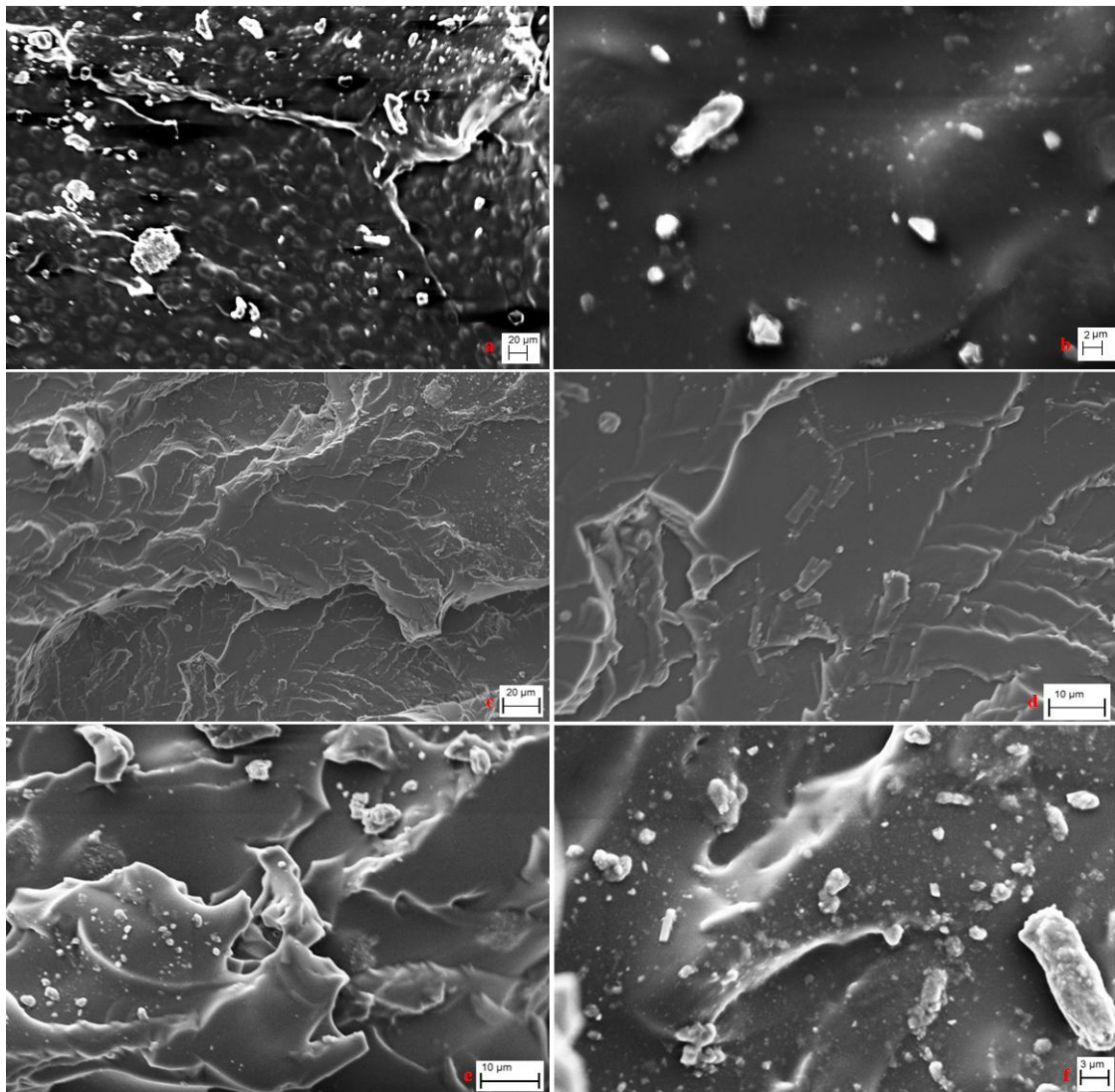


Figura 43: MEV da superfície de fratura (a) e (b) PGS-00; (c) e (d) PGS-Car5,0%; (e) e (f) PGS-Mac5,0%

7. Conclusões

Whiskers de celulose foram extraídos do caroá e da macambira, sendo reportados pela primeira vez na literatura. Dessa forma, a partir desses resultados, as propriedades e características das fibras e whiskers de caroá e macambira puderam ser avaliadas.

As caracterizações das fibras permitiram avaliar a influência dos tratamentos nas propriedades térmicas, na cristalinidade e na morfologia, tanto para caroá quanto para macambira.

As caracterizações por DRX e mostraram que os whiskers de caroá e macambira tiveram sua estrutura cristalina afetada pelos tratamentos e foi observado por MEV e confirmado por DRX que as fibras após o branqueamento apresentam um aspecto mais uniforme, contendo um arranjo linear de fibras, além de mostrarem a eficácia do tratamento alcalino seguido de branqueamento, pois seu conteúdo não fibroso foi removido quase que totalmente.

Caracterizações por AFM permitiram observar que o procedimento de isolamento conseguiu extrair a celulose cristalina na forma de whiskers com tamanhos de 200 a 300 nm e com morfologia acicular uniforme. A partir das imagens também foi verificado que os whiskers têm uma forte tendência a formar aglomerados, fazendo com que sua dispersão em matrizes poliméricas se torne mais difícil.

Foi possível a obtenção do PGS através da policondensação do glicerol com ácido sebácico nas proporções estequiométricas de 1:1.

As caracterizações dos nanocompósitos permitiram determinar suas propriedades térmicas, mecânicas, espectroscópicas e morfológicas. As análises termogravimétricas mostraram que há alteração na estabilidade térmica quando os whiskers estão presentes, indicando a influência da celulose na matriz.

De maneira geral, os estudos realizados nesse trabalho demonstraram a possibilidade de obtenção de whiskers a partir de fibras naturais de caroá e macambira através de tratamentos e por fim, hidrólise ácida, que ainda não há literatura publicada nesse contexto, sendo muito importante o conhecimento dessas propriedades.

8. Referências

1. JEGATEESAN, V., et al., *The need for global coordination in sustainable development*. Journal of Cleaner Production, 2009. **17**(7): p. 637-643.
2. KIRCHHOFF, M.M., *Promoting sustainability through green chemistry*. Resources, Conservation and Recycling, 2005. **44**(3): p. 237-243.
3. PARTAIN, E.M., *Industrially Important Polysaccharides*, in *Applied Polymer Science 21st Century*, C.D.C.J. Craver, C.E., Editor. 2000, Elsevier Science Ltd.
4. SILVA, R., et al., *Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos*. Química Nova, 2009. **32**: p. 661-671.
5. WARNER, J.C., A.S. Cannon, and K.M. Dye, *Green chemistry*. Environmental Impact Assessment Review, 2004. **24**(7&8): p. 775-799.
6. LEE, S.M., *Natural Fibers composites*, in *International encyclopedia of composites*. 1989, VHC Publishers: New York. p. 816.
7. MARINELLI, A.L., et al., *Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica*. Polímeros, 2008. **18**: p. 92-99.
8. MARTIN, A.R., et al., *Caracterização química e estrutural de fibra de sisal da variedade Agave sisalana*. Polímeros, 2009. **19**: p. 40-46.
9. MEDEIROS, E.S., *Desenvolvimento de compósitos de resina fenólica reforçados por tecidos híbridos juta/algodão*. 2002.
10. BONDANCIA, T.J.C., E. TEIXEIRA, E.M. TEODORO, K.B.R. MATTOSO, L.H.C., *Influência do tempo de extração ácida na estabilidade térmica de nanofibras de medula de bagaço de cana-de-açúcar*, in *VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria*. 2010: São Pedro - BRasil.
11. CORREA, A.C., *Preparação de nanofibras de celulose a partir de fibras de curauá para desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos com EVA*. 2010.
12. MATTOSO, L.H.C., et al., *Electrically Conductive Nanocomposites Made from Cellulose Nanofibrils and Polyaniline*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2009. **9**(5): p. 2917-2922.
13. MEDEIROS, E.S.D., A. ORTS, W.J. , *Starch-based Nanocomposites*, in *characterization, properties and applications*, A.C. BERTOLINI, Editor. 2010, Taylor & Francis Group. p. 205-251.
14. ROSA, M.F., et al., *Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior*. Carbohydrate Polymers, 2010. **81**(1): p. 83-92.
15. GONÇALVES, B., L. Perez, and A. Ângelo. *Glicerol: uma inovadora fonte de energia proveniente da produção de biodiesel*. in *International Workshop Advances in Cleaner Production*. 2009.
16. BRISSON, D., et al., *Glycerol: a neglected variable in metabolic processes?* BioEssays, 2001. **23**(6): p. 534-542.
17. MEDEIROS, M.d.A. and R.M. Lago, *Polimerização do glicerol: uma reação simples e versátil para produzir diferentes materiais a partir do coproduto do biodiesel*. Quim. Nova, 2011. **34**(6): p. 1079-1084.
18. Medeiros, M.d.A., et al., *Influência da Temperatura e da Natureza do Catalisador na Polimerização do Glicerol*. Polímeros: Ciência e Tecnologia. **20**(3): p. 188-193.
19. SCHLEMMER, D., M.J. Sales, and I.S. Resck, *Preparação, caracterização e degradação de blendas PS/TPS usando glicerol e Óleo de buriti como plastificantes*. Polímeros: Ciência e Tecnologia. **20**(1): p. 6-13.

20. EDLUND, U. and A.-C. Albertsson, *Polyesters based on diacid monomers*. Advanced drug delivery reviews, 2003. **55**(4): p. 585-609.
21. AKERLUND, J., et al., *Diketopiperazine-based polymers from common amino acids*. Journal of applied polymer science, 2000. **78**(12): p. 2213-2218.
22. ARRUDA, P.V.d.R., Rita de Cássia L.B. FELIPE, Maria das Graças de Almeida, *Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica*, in *Analytica*. 2007.
23. ROBRA, S., et al., *Usos Alternativos Para a Glicerina Proveniente da Produção de Biodiesel: Parte 2 - Geração de Biogás*, in *I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel*. 2006: Brasília. p. 58-62.
24. JR, A.B.S., et al., *Estudo experimental da polimerização do Poli(Tereftalato de Etileno)-PET na presença de Propano 1,2,3 Triol (Glicerol)*.
25. WILLKE, T. and K.-D. Vorlop, *Industrial bioconversion of renewable resources as an alternative to conventional chemistry*. Applied Microbiology and Biotechnology, 2004. **66**(2): p. 131-142.
26. PHILLIPS, J., et al., *Multimedia: Managing effluent from the food processing industry*. Pollution Engineering, 2000. **32**(10): p. 49-50.
27. ODIAN, G.G., *Principles of polymerization*. 2007: John Wiley & Sons.
28. SANDLER, S.R. and W. Karo, *Organic functional group preparations*. Vol. 1. 1983: Academic Press.
29. SANDLER, S.R., W. Karo, and H.H. Wasserman, *Polymer syntheses*. 1980: Academic Press.
30. Flory, P.J., *Principles of polymer chemistry*. 1953: Cornell University Press.
31. MEQUANINT, K., A. Patel, and D. Bezuidenhout, *Synthesis, Swelling Behavior, and Biocompatibility of Novel Physically Cross-Linked Polyurethane-b lock-Poly (glycerol methacrylate) Hydrogels*. Biomacromolecules, 2006. **7**(3): p. 883-891.
32. YAMAGATA, Y., K. Iga, and Y. Ogawa, *Novel sustained-release dosage forms of proteins using polyglycerol esters of fatty acids*. Journal of controlled release, 2000. **63**(3): p. 319-329.
33. PRAMANICK, D. and T. Ray, *Synthesis and biodegradation of copolyesters from citric acid and glycerol*. Polymer Bulletin, 1988. **19**(4): p. 365-370.
34. PRAMANICK, D. and T. Tapan Ray, *Synthesis and biodegradation of polymers derived from aspartic acid*. Biomaterials, 1987. **8**(5): p. 407-410.
35. MOTLAGH, D., et al., *Hemocompatibility evaluation of poly (glycerol-sebacate) in vitro for vascular tissue engineering*. Biomaterials, 2006. **27**(24): p. 4315-4324.
36. LEAO, A.L., R. Rowell, and N. Tavares, *Applications of natural fibers in automotive industry in Brazil-thermoforming process*. Science and Technology of Polymers and Advanced Materials Emerging Technologies and Business Opportunities.[Links], 1998.
37. ROWELL, R.M., et al., *Results of chemical modification of lignocellulosic fibers for use in composites*. Wood Fiber/Polymer Composites: Fundamental Concepts, Process, and Material Options, Forest Product Society, Madison, 1993.
38. SCHNEIDER, J., et al., *Biofibers as reinforcing fillers in thermoplastic composites*. Journal of Vinyl Technology, 1995. **1**(2): p. 103-108.
39. BLEDZKI, A. and J. Gassan, *Composites reinforced with cellulose based fibres*. Progress in polymer science, 1999. **24**(2): p. 221-274.
40. D'ALMEIDA, M.L.O., *Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica*. 1988: SENAI, Departamento Regional de São Paulo, Escola Theobaldo De Nigris.

41. JOSEPH, K., et al., *Natural fiber reinforced thermoplastic composites*. Natural polymers and agrofibers composites, 2000. **159**.
42. HU, Z., et al., *Life cycle energy, environment and economic assessment of soybean-based biodiesel as an alternative automotive fuel in China*. Energy, 2008. **33**(11): p. 1654-1658.
43. ARAÚJO, J., W. Waldman, and M. De Paoli, *Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibres: Coupling agent effect*. Polymer degradation and stability, 2008. **93**(10): p. 1770-1775.
44. MOHAN, D., C.U. Pittman Jr, and P.H. Steele, *Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review*. Energy & Fuels, 2006. **20**(3): p. 848-889.
45. JOHN, M.J. and S. Thomas, *Biofibres and biocomposites*. Carbohydrate Polymers, 2008. **71**(3): p. 343-364.
46. MWAIKAMBO, L. and M. Ansell, *The effect of chemical treatment on the properties of hemp, sisal, jute and kapok fibres for composite reinforcement*. Die angewandte makromolekulare Chemie, 1999. **272**(1): p. 108-116.
47. ANGELIM, A.E.S.M., J.P.S. SILVA, J.A.B.S. GERVÁSIO, R.C.R.G, *Germinação e Aspectos Morfológicos de Plantas de Macambira (Bromelia laciniosa), encontradas na Região do Vale do São Francisco*. Revista Brasileira de Biociências, 2007. **5**(2): p. 1065-1067.
48. DUTRA, A.S.T., Elizita Maria. FILHO, Sebastião Medeiros, ***Germinação de sementes de macambira (Bromelia laciniosa Mart. ex Schult)***. Revista Caatinga,, 2010. **23**(2): p. 12-17.
49. BESSA, M.N., *A macambira (Bromélia forrageira)*. 1968, Fortaleza: Secretaria de Cultura do Ceará.
50. NAVARRO, F., *Dicionário do Nordeste: 5.000 palavras e expressões*. 2004: Estação Liberdade.
51. MOREIRA, B.A., M.d.G.L. Wanderley, and M.A.V. da Cruz-Barros, ***BROMÉLIAS: IMPORTÂNCIA ECOLÓGICA E DIVERSIDADE. TAXONOMIA E MORFOLOGIA***. 2005, Pós-Graduação do Instituto de Botânica de São Paulo, Eságio de livre docência, 12pp.
52. GALIANI, P.D., et al., *Compósitos de borracha natural com polianilina*. POLIMEROS CIENCIA E TECNOLOGIA, 2007. **17**(2): p. 93.
53. NETO, F.L. and L.C. Pardini, *Compósitos estruturais*. São Paulo: Edgard Blucher. 2006.
54. CADIOLI, L.P. and L.D. Salla, *Nanotecnologia: um estudo sobre seu histórico, definição e principais aplicações desta inovadora tecnologia*. Revista de Ciências Exatas e Tecnologia, 2006. **1**(1): p. 98-105.
55. MEDEIROS, E.S., et al., *Electrospun nanofibers of poly (vinyl alcohol) reinforced with cellulose nanofibrils*. Journal of Biobased Materials and Bioenergy, 2008. **2**(3): p. 231-242.
56. SAMIR, M.A.S.A., F. Alloin, and A. Dufresne, *Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field*. Biomacromolecules, 2005. **6**(2): p. 612-626.
57. AJAYAN, P.M., L.S. Schadler, and P.V. Braun, *Nanocomposite science and technology*. 2006: Wiley-Vch.
58. BEYER, G., *Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymers*. Plastics, Additives and Compounding, 2002. **4**(10): p. 22-28.
59. GAO, F., *Clay/polymer composites: the story*. Materials Today, 2004. **7**(11): p. 50-55.
60. KAWASUMI, M., et al., *Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids*. Macromolecules, 1997. **30**(20): p. 6333-6338.

61. OKAMOTO, M., *Biodegradable polymer/layered silicate nanocomposites: a review*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2004. **10**(7): p. 1156-1181.
62. KLOCK, U., et al., *Química da madeira*. Curitiba: Fundação de Pesquisas Florestais do Paraná-Fupef, 2005. 96p.(Série didática nº 01/05), 2005.
63. SPINACÉ, M.A., et al., *Characterization of lignocellulosic curaua fibres*. Carbohydrate Polymers, 2009. **77**(1): p. 47-53.
64. NISHIYAMA, Y., P. Langan, and H. Chanzy, *Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose I^β from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction*. Journal of the American Chemical Society, 2002. **124**(31): p. 9074-9082.
65. SABATINI, A., *Influência da ISO 14000 nos Materiais Automotivos do Ano 2000*. Instituto Brasileiro de produtos Naturais para Uso Industrial. Influência da ISO 14000 nos Materiais Automotivos do Ano 2000. Instituto Brasileiro de produtos Naturais para Uso Industrial, 2000.
66. MATTHEWS, F. and R. Rawlings, *Composite materials: engineering and science*. 1994, Chapman & Hall, London. P.
67. DA SILVA, R., et al., *Desenvolvimento de um compósito laminado híbrido com fibras natural e sintética*. Revista Matéria, 2008. **13**(1): p. 154-161.
68. MALMONGE, J., et al. *Composite of Natural Rubber Extracted from Guayule Reinforced with Cellulose Microfibers*. in *Meeting Proceedings*. 2009.
69. SILVA, A.C.E., *Estudo da durabilidade de compósitos reforçados com fibras de celulose*. 2002, Universidade de São Paulo.
70. SILVA, R.V.d., *Compósito de resina poliuretano derivada de óleo de mamona e fibras vegetais*.
71. CAO, X., et al., *Green composites reinforced with hemp nanocrystals in plasticized starch*. Journal of applied polymer science, 2008. **109**(6): p. 3804-3810.
72. LJUNGBERG, N., et al., *New nanocomposite materials reinforced with cellulose whiskers in atactic polypropylene: effect of surface and dispersion characteristics*. Biomacromolecules, 2005. **6**(5): p. 2732-2739.
73. LU, Y., L. Weng, and X. Cao, *Biocomposites of plasticized starch reinforced with cellulose crystallites from cottonseed linter*. Macromolecular Bioscience, 2005. **5**(11): p. 1101-1107.
74. SILVA, D. and M. D'ALMEIDA, *Nanocristsais de celulose*. O papel, 2009. **70**(7): p. 34-52.
75. DUTRA, R.C., M.F. Takahashi, and M.F. Diniz, *Nova metodologia para identificação de componentes em tintas comerciais*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2002. **12**(4): p. 273-279.
76. AGARWAL, G.P., *Glycerol*. Advances in Biochemistry, 1990. **41**(Eng. Biotechnology): p. 95-128.
77. LOPES, F.D., J.L.G. REVILLA, and M.H. MUNILLA, *Manual dos derivados da cana-de-açúcar: diversificação, matérias-primas, derivados do bagaço do melaço, outros derivados, resíduos, energia*. ABIPTI, 1999. **5.4**(Cana de açúcar): p. 393-397.
78. REHM, H., *Microbial production of glycerol and other polyols*. Biotechnology, 1988. **6B**(Biotechnology): p. 52-64.
79. WANG, Z., et al., *Glycerol production by microbial fermentation: A review*. Biotechnology Advances, 2001. **19**(3): p. 201-223.
80. HESTER, A., *Microbial Glycerol*. Industrial Bioprocess, 2000. **22**: p. 3-5.
81. MORRISON, L.R., *Glycerol*, in *Enciclopedia of Chemical Technology*, Wiley, Editor. 1994: New York. p. 921-932.
82. ANVISA, *Aditivos alimentares*, Alimentos, Editor. 1999, ANVISA/ALIMENTOS: Brasília.

83. JACOBSON, G.K., FW.; KLATT, M., *Glycerol*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 1989: Weinhein. p. 477-489.
84. W., C., *Dihidroxyacetone*. 1978: USA. p. 4.
85. BEHR, A., et al., *Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol*. *Green Chemistry*, 2008. **10**(1): p. 13-30.
86. RATHMANN, R., et al., *Biodiesel: uma alternativa estratégica na matriz energética brasileira*. II Seminário de Gestão de Negócios, 2005. **1**.
87. LEONETI, A.B., V. Aragão-Leoneti, and S.V.W.B. de Oliveira, *Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol*. *Renewable Energy*. **45**(0): p. 138-145.
88. CHEN, Q.-Z., et al., *Characterisation of a soft elastomer poly (glycerol sebacate) designed to match the mechanical properties of myocardial tissue*. *Biomaterials*, 2008. **29**(1): p. 47-57.
89. RAI, R., et al., *Synthesis, properties and biomedical applications of poly (glycerol sebacate)(PGS): A review*. *Progress in polymer science*, 2012. **37**(8): p. 1051-1078.
90. EDLUND, U. and A.-C. Albertsson, *Degradable polymer microspheres for controlled drug delivery*, in *Degradable aliphatic polyesters*. 2002, Springer. p. 67-112.
91. LIANG, S., W.D. Cook, and Q. Chen, *Physical characterization of poly (glycerol sebacate)/Bioglass composites*. *Polymer International*. **61**(1): p. 17-22.
92. WANG, Y., et al., *A tough biodegradable elastomer*. *Nature biotechnology*, 2002. **20**(6): p. 602-606.
93. MANERA, G. and W. NUNES, *Convivendo com a seca: Plantas forrageiras*. 2001, Feira de Santana.
94. Dalonso, N., et al., *Extração e caracterização de carboidratos presentes no alho (*Allium sativum* L.): proposta de metodologia alternativa*. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 2009. **29**(4): p. 793-797.
95. TAPPI, T.A.o.t.P.a.P.I.-. *TAPPI T13m-54*.
96. TAPPI, T.A.o.t.P.a.P.I.-. *TAPPI T9m-54*.
97. CANEVAROLO JR, S.V.C., *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. 2006: Artliber.
98. CORRADINI, E., et al., *Composição química, propriedades mecânicas e térmicas da fibra de frutos de cultivares de coco verde*. *Revista Brasileira de Fruticultura*, 2009. **31**(3): p. 837-846.
99. MONTEIRO, S.N., et al., *Comportamento mecânico e características estruturais de compósitos poliméricos reforçados com fibras contínuas e alinhadas de curauá*. *Revista Matéria*, 2006. **11**(3): p. 197-203.
100. BORYSIK, S. and B. Doczekalska, *X-ray diffraction study of pine wood treated with NaOH*. *Fibres Text. East. Eur*, 2005. **13**(5): p. 87-89.
101. HERMANS, P. and A. Weidinger, *Quantitative X-Ray Investigations on the Crystallinity of Cellulose Fibers. A Background Analysis*. *Journal of Applied Physics*, 1948. **19**(5): p. 491-506.
102. LIU, Q., et al., *Preparation and characterization of a thermoplastic poly (glycerol sebacate) elastomer by two-step method*. *Journal of applied polymer science*, 2007. **103**(3): p. 1412-1419.
103. LIU, Q., et al., *Structure and properties of thermoplastic poly (glycerol sebacate) elastomers originating from prepolymers with different molecular weights*. *Journal of applied polymer science*, 2007. **104**(2): p. 1131-1137.
104. SUN, Z., et al., *Glycolic acid modulates the mechanical property and degradation of poly (glycerol, sebacate, glycolic acid)*. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2010. **92**(1): p. 332-339.

105. BOLIO-LOPEZ, G., et al., *Whiskers de celulosa a partir de residuos agroindustriales de banano: Obtención y caracterización*. Revista mexicana de ingeniería química, 2011. **10**(2): p. 291-299.
106. SILVERSTEIN, R.M., *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*, ed. L. Editora. Vol. 2. 2000, Rio de Janeiro - RJ: Editora Guanabara Dois.
107. ODIAN, G., *Principles of Polymerization*. Wiley & Sons, 2004: p. 105.

ANEXO I

Equações matemáticas usadas nas reações

Para cálculos de polimerização calcula-se a funcionalidade média, que é uma média ponderada das funcionalidades com o número de mols de cada [107].

$$f_{AV} = \frac{MM_A f_A + MM_B f_B}{\Sigma MM} \quad \text{Eq. 9}$$

Existem outros fatores na polimerização, com a massa molar numérica média (\overline{X}_n) e a extensão da reação (p). Há também a extensão crítica, que é o valor máximo de p no meio reacional, esse valor é necessário para o cálculo de número ácido, que indica quanto da reação ainda não ocorreu [107].

$$\overline{X}_n = \frac{2}{2 - f_{AV} \cdot p} \quad \text{Eq. 10}$$

$$P_c = \frac{2}{f_{AV}} \quad \text{Eq. 11}$$

O valor de p_c é fundamental na determinação do número ácido crítico, pois quando valor de p chegar ao seu valor máximo a reação de polimerização terá formado a rede tridimensional (termorrígido) e não poderá mais ser fundido para continuar a reação.

Um resultado necessário é a quantidade de mols para a obtenção do p crítico, onde pode ser dado por uma regra de três simples, onde a quantidade estequiométrica de mols de reagente, no caso, o ácido sebácico, corresponde ao valor máximo, p igual a um. Daí determina-se quantos mols são necessários no caso de p crítico. Esse valor é usado para obter o número ácido.

$$\begin{aligned} n^\circ \text{mols} &\rightarrow p \\ x \text{ mols} &\rightarrow p_c \end{aligned} \quad \text{Eq. 12}$$

A determinação do número ácido (NA) ocorre por titulação em uma bureta, onde é determinado o NA através da relação de miligramas de um titulante (KOH) por grama de polímero (amostra retirada do meio reacional).

$$NA = \frac{mgKOH}{g \text{ polímero}} \quad \text{Eq. 13}$$

Na polimerização, é necessário perceber como a reação ocorre, e como se trata de um polímero que reticula, é fundamental saber o ponto onde ele começa a formar a rede tridimensional, valor indicado pelo número ácido crítico (NA_C)

Outro fator é que para a determinação do NA, as análises de titulação fornecem volume de KOH para uma dada massa de polímero, daí se torna necessário fazer um arranjo na equação 13 anterior para que os cálculos possam ser efetuados. São conhecidos valores como massa molar do KOH e pode ser obtida a concentração. Note que massa molar é dada em gramas/mol e concentração em mol/L. para que o valor seja obtido em unidades de massa, nesse caso em miligramas, basta multiplicar a massa molar pela concentração e pelo volume, obedecendo ao procedimento a seguir:

$$\begin{aligned}
 NA_{molar} &= \frac{M_{KOH} (g / mol) * C_{KOH} (mol / L) * V_{KOH} (mL)}{massa\ de\ polímero\ (g)} \\
 &= \left(\left[\frac{g}{mol} \right] * \left[\frac{mol}{L} \right] * mL * \left[\frac{1}{g} \right] \right) = \left(\left[\frac{mol}{mol} \right] * \left[\frac{mL}{L} \right] * \left[\frac{g}{g} \right] \right) = \left(1 * \left[\frac{mL}{1000mL} \right] * \left[\frac{g}{g} \right] \right) \quad Eq. 14 \\
 &= \left(\frac{1}{1000} \left[\frac{g}{g} \right] \right) = \frac{0,001g}{g} = \frac{mg\ (KOH)}{g\ (polímero)}
 \end{aligned}$$

Sendo assim, tem-se uma equação onde são conhecidos os dados M_{KOH} , C_{KOH} , restando verificar a massa de polímero e o volume de KOH necessário para neutralizá-la, obtendo-se o número ácido. Com o conhecimento prévio do NA_C pôde-se escolher o melhor momento de interromper o meio reacional e colocar o polímero nos moldes de cura e também para fazer a mistura com os whiskers obtidos.

ANEXO II

Propriedades Mecânicas – Todos os cálculos

Tabela II 1: Cálculos de Módulo de elasticidade, tensão máxima e deformação para PGS-Car

PGS-CAR0,5%				PGS-CAR1,0%			
Amostra	σ_{MAX} (kPa)	ϵ (%)	E (kPa)	Amostra	σ_{MAX} (kPa)	ϵ (%)	E (kPa)
1	513	82%	626	1	550	71	775
2	519	85	611	2	541	73	741
3	512	83	617	3	540	79	684
4	514	83	619	4	539	78	691
5	521	85	613	5	551	79	697
6	511	83	616	6	551	79	697
7	507	83	611	7	541	72	751
8	519	85	611	8	540	72	750
9	519	86	603	9	540	77	701
10	513	80	641	10	540	78	692
PGS-CAR2,5%				PGS-CAR5,0%			
Amostra	σ_{MAX} (kPa)	ϵ (%)	E (kPa)	Amostra	σ_{MAX} (kPa)	ϵ (%)	E (kPa)
1	563	60	954	1	898	21	4276
2	557	60	944	2	892	20	4460
3	558	60	915	3	874	28	3121
4	561	63	935	4	880	30	2933
5	561	61	935	5	897	31	2894
6	550	64	873	6	920	26	3538
7	549	59	900	7	912	23	3965
8	554	60	879	8	855	28	3054
9	552	61	863				
10	553	62	878				

Tabela II 2: Cálculos de Módulo de elasticidade, tensão máxima e deformação para PGS-Mac

PGS-MAC0,5%				PGS-MAC1,0%			
Amostra	σ_{MAX} (kPa)	ε (%)	E (kPa)	Amostra	σ_{MAX} (kPa)	ε (%)	E (kPa)
1	497	81	614	1	527	0,79	667,09
2	502	82	612	2	538	0,75	717,33
3	512	78	656	3	532	0,85	625,88
4	504	81	622	4	528	0,78	676,92
5	506	81	625	5	527	0,79	667,09
6	503	79	637	6	527	0,81	650,62
7	492	81	607	7	522	0,81	644,44
8	490	82	601	8	519	0,80	648,75
9	493	82	601	9	521	0,74	704,05
10	501	78	642	10	522	0,72	725,00
PGS-MAC2,5%				PGS-MAC5,0%			
Amostra	σ_{MAX} (kPa)	ε (%)	E (kPa)	Amostra	σ_{MAX} (kPa)	ε (%)	E (kPa)
1	570,00	72	792	1	876	43	2037
2	567,00	74	766	2	840	35	2400
3	578,00	71	814	3	794	29	2738
4	579,00	63	919	4	840	31	2710
5	580,00	71	817	5	812	35	2320
6	565,00	67	843	6	799	38	2103
7	565,00	63	897	7	728	45	1618
8	568,00	63	902	8	740	47	1574
9	572,00	64	894				
10	570,00	67	851				

Tabela II 3: Cálculos de Módulo de elasticidade, tensão máxima e deformação PGS-00

PGS-00			
Amostra	σ_{MAX} (kPa)	ϵ (%)	E (kPa)
1	481	84%	571
2	465	81%	574
3	469	83%	565
4	480	85%	565
5	489	86%	571
6	482	84%	574
7	477	84%	568
8	491	86%	571
9	481	84%	573
10	478	84%	569

ANEXO III

Imagens de AFM – Medições

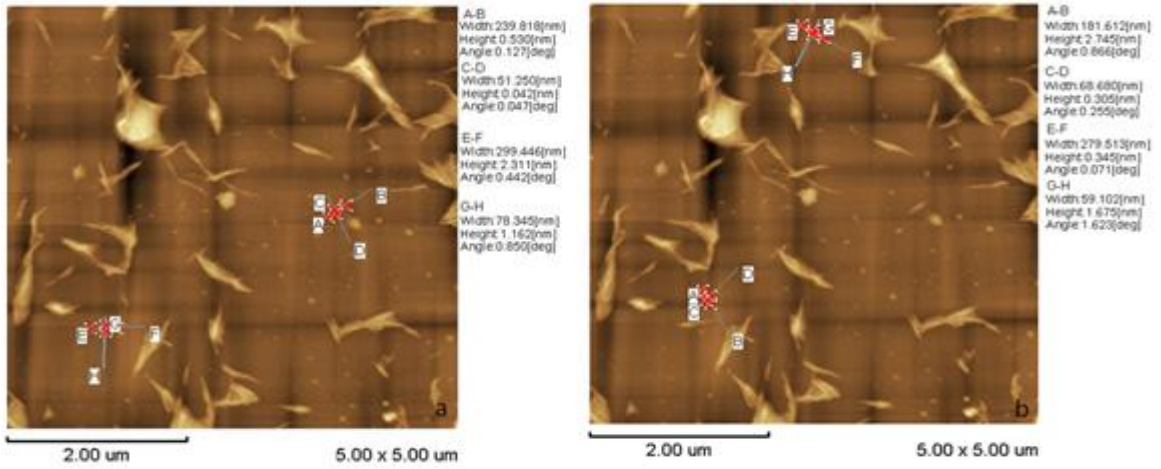


Figura II 1: Whiskers de caroá - 1ª imagem

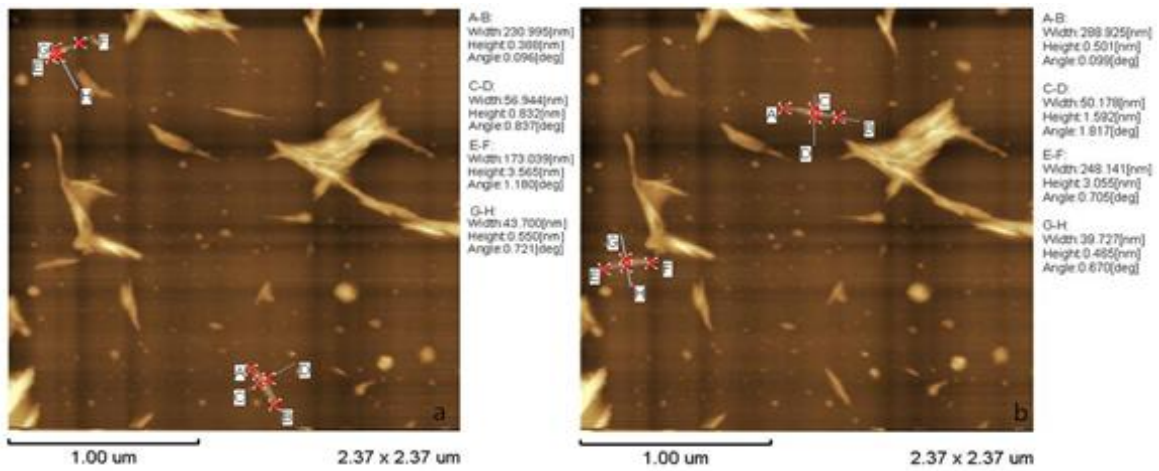


Figura II 2: Whiskers de caroá - 2ª imagem

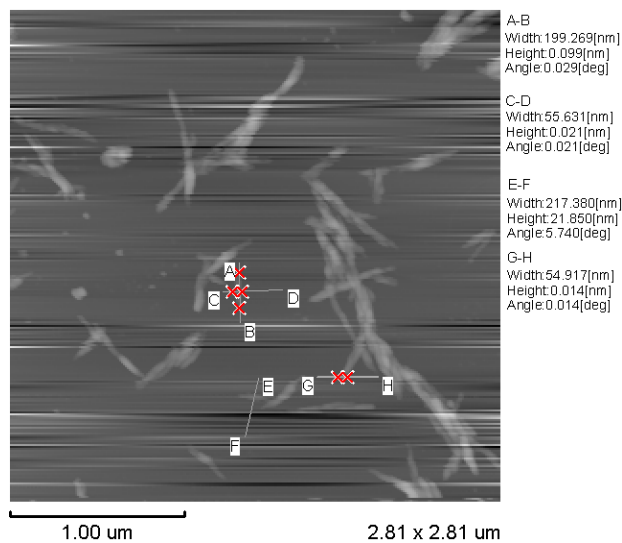


Figura II 3: Whiskers de caroá - 3ª imagem

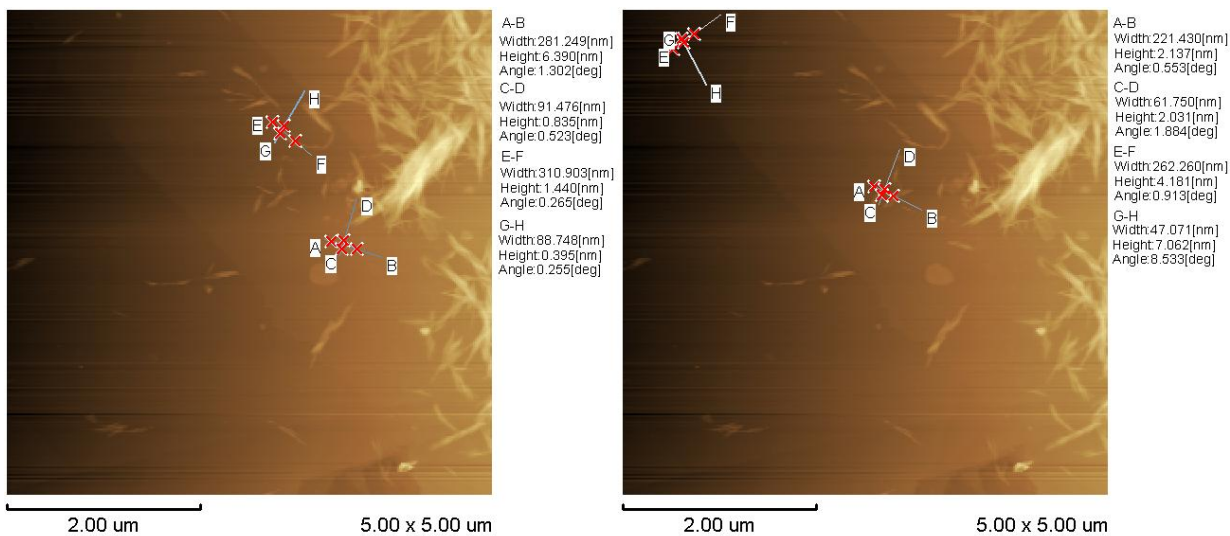


Figura II 4: Whiskers de macambira - 1ª imagem

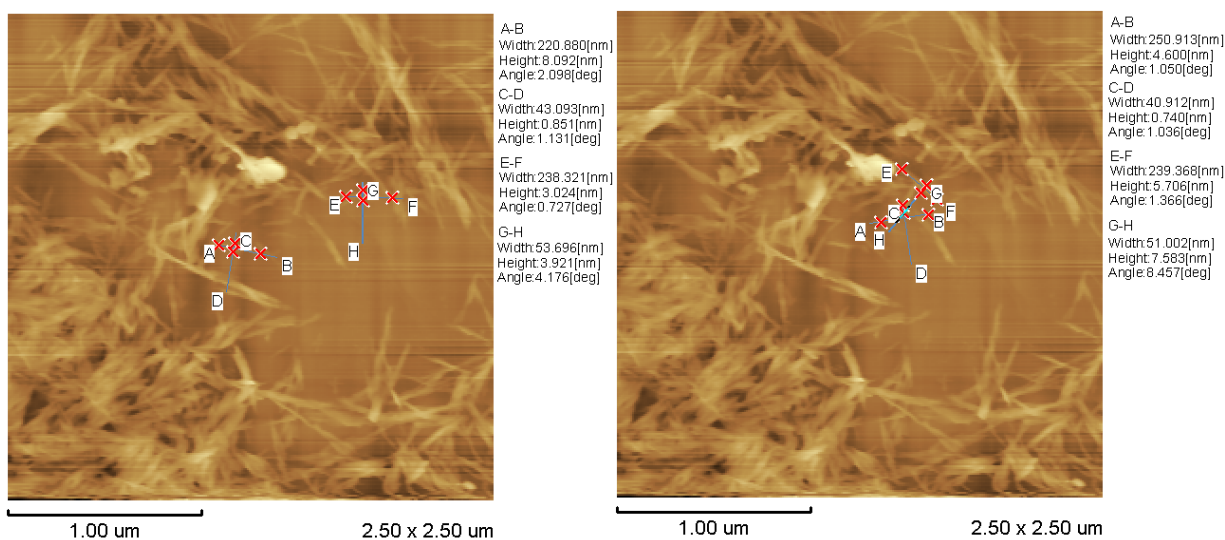


Figura II 5: Whiskers de macambira - 2ª imagem

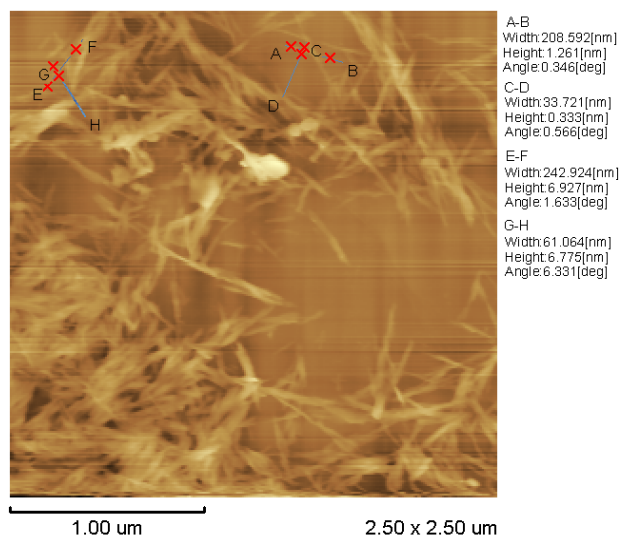


Figura II 6: Whiskers de macambira - 3ª imagem