

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

NAYANA REGGIANI PERES

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CELULOSE MICROFIBRILADA DE CASCA
DE SOJA E SEUS NANOCOMPÓSITOS COM POLIPROPILENO

PONTA GROSSA
2013

NAYANA REGGIANI PERES

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CELULOSE MICROFIBRILADA DE CASCA
DE SOJA E SEUS NANOCOMPÓSITOS COM POLIPROPILENO

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais, na
Universidade Estadual de Ponta Grossa, Área de
Desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Luís Antonio Pinheiro.
Co-orientadora: Prof. Dr^a. Denise Milléo Almeida.

PONTA GROSSA
2013

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

Peres, Nayana Reggiani
P437 Obtenção e caracterização de celulose microfibrilada de casca de soja e seus nanocompósitos com polipropileno/ Nayana Reggiani Peres. Ponta Grossa, 2013.
106f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais - Área de Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Luís Antonio Pinheiro.

Coorientadora: Prof^a Dr^a Denise Milléo Almeida.

1.Polipropileno. 2.Casca de Soja.
3.Celulose Microfibrilada.
4.Nanocompósitos. I.Pinheiro, Luís Antonio. II. Almeida, Denise Milléo. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais. IV. T.

CDD: 620.192

NAYANA REGGIANI PERES

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CELULOSE MICROFIBRILADA DE
CASCA DE SOJA E SEUS NANOCOMPÓSITOS COM POLIPROPILENO

Dissertação apresentada para obtenção de título de mestre na Universidade
Estadual de Ponta Grossa, Área de Desenvolvimento e Caracterização de
Materiais.

Ponta Grossa, 18 de dezembro de 2013



Prof. Dr. Luís Antonio Pinheiro – Orientador
Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Profa. Dra. Graciela Ines Bolzon de Muniz
Doutora em Engenharia Florestal
Universidade Federal do Paraná



Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho
Doutor em Engenharia e Ciências dos Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa

Dedico à Deus, minha família, amigos, colegas de trabalho aos orientadores pelo apoio, força, incentivo, companheirismo e amizade. Sem eles nada disso seria possível.

AGRADECIMENTOS

À Deus por me amparar nos momentos difíceis, me dar força interior para superar as dificuldades, mostrar os caminhos nas horas incertas e me suprir em todas as minhas necessidades.

À minha família, que em todos os momentos souberam me apoiar com palavras de incentivo, compreensão e muito amor, que nos momentos felizes vibraram comigo, e nos momentos de tristeza não me deixaram desanimar. A minha mãe Dirce Reggiani Peres o meu reconhecimento pelo esforço, por me mostrar que quando se almeja algo, com força de vontade e confiança, consegue-se vencer obstáculos e alcançar os nossos objetivos. A minha Irmã Juliana Reggiani Peres e ao meu irmão Luis Gustavo Peres por me aguentarem, por me acalmarem e por me entenderem. E ao meu pai amado Mariano Fabril Peres (in memória) que mesmo não estando mais presente em nossas vidas, me deixou seus ensinamentos que levarei por toda a minha vida.

Aos meus amigos especiais, que estiveram sempre ao meu lado em mais essa realização, não me deixando desanimar e nem desistir de alcançar meus objetivos.

Ao meu amigo Carlos Alberto Silva de Lima, a quem sempre me incentivou, apoiou, e esteve presente em todos os momentos, mesmo nos mais difíceis, obrigada por tudo.

Aos meus amigos de mestrado que tornaram essa jornada mais fácil, Aline Souza Salum, Kairin Ribeiro, RaizaFrankievicz, Josiane Souza, Kelly Cristina de Castro, Cristiane Lago Ojaime, Graciela Silva, Gabriele Scheidt, Felipe Holtz de Andrade, Sabrina Marinho Kaplum, GiovanyBiava.

Aos meus colegas do laboratório da UTFPR que me acolheram, incentivaram e apoiaram, Marcela, Wesley, Guilherme, Livia, Maria Jara, Fernanda, Sabrina, Caio, Eduardo, meus sinceros agradecimentos pela ajuda, companhia e risadas.

Ao Prof. Dr. Luís Antonio Pinheiro, por acreditar em mim, por mostrar o caminho da ciência, por fazer parte da vida minha de bons e maus momentos, por ser exemplo de profissional.

A Prof. Dr^a. Denise Milléo Almeida, por me incentivar, por me co-orientar e por me mostrar a paixão pela ciência.

A todos os professores do curso que sempre estão passando seus conhecimentos adiante.

Ao Milton e ao Dirceu, técnicos do laboratório do curso, que me ajudaram na utilização dos equipamentos.

A Universidade Federal de São Carlos UFSCar, o apoio dos Laboratórios.

A Universidade Federal do Paraná, o apoio para a obtenção da celulose microfibrilada.

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná, pelos laboratórios.

À CAPES- Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, por concessão de bolsa de estudo.

Enfim, a todos que contribuíram de alguma maneira, direta ou indiretamente, no desenvolvimento e realização deste trabalho.

“Tudo posso naquele que me fortalece”
(Filipenses 4:13)

RESUMO

O desenvolvimento de novos materiais leva em conta fatores como necessidade e sustentabilidade. Novas tendências na modificação de propriedades dos materiais poliméricos têm sido observadas devido à crescente preocupação com o meio ambiente e a constante busca pela utilização de cargas em materiais poliméricos. Entre elas, destacam-se as fibras lignocelulósicas, que além de reforçar o polímero, são biodegradáveis, de baixo custo, baixa massa específica e não possuem característica abrasiva. Os resíduos agroindustriais são uma ótima fonte de matéria-prima, principalmente no caso da casca de soja, que é um resíduo em abundância em nossa região (Paraná). No entanto, nem sempre é possível obter as melhores características com a Casca de Soja Bruta (CSB). Deste modo, em uma primeira etapa buscou-se a obtenção de celulose microfibrilada, a partir da CSB. Realizou-se a obtenção da celulose microfibrilada através da moagem no moinho coloidal, comprovada pela análise de Potencial Zeta. E em seguida, obtiveram-se via extrusora dupla rosca os nanocompósitos com a incorporação de 1, 3 e 5% de celulose microfibrilada. Finalmente, os nanocompósitos foram caracterizados através das análises de microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica, difração de raios X, análise reológica, termogravimetria, ensaios mecânicos de impacto e ensaios mecânicos de tração. Através do potencial zeta provou-se que as dimensões são nanométricas, o MEV e MFA comprovou a boa adesão da celulose microfibrilada, o DRX comprovou a cristalinidade. Segundo, a análise reológica houve aumento da massa molar. Com a incorporação da celulose microfibrilada houve um ligeiro aumento na resistência ao impacto, e um aumento na rigidez dos nanocompósitos,

Palavras-chave: Polipropileno. Casca de Soja. Celulose Microfibrilada. Nanocompósitos.

ABSTRACT

The development of new materials takes into account factors such as need and sustentabilidade. Novas trends in modifying properties of polymeric materials have been observed due to increasing concern about the environment and the constant search by the use of fillers in polymeric materials. Among them, there are the lignocellulosic fibers, which in addition to reinforcing the polymer, are biodegradable low cost, low density and have no abrasive characteristic. The agro-industrial residues are a great source of raw materials, especially in the case of soybean hulls, which is a waste in abundance in our region (Paraná). However, it is not always possible to obtain the best features with the Shell Soy Gross (CSB) . Thus , in a first step we sought to obtain microfibrillated pulp from the CSB . Conducted to obtain microfibrillated pulp by grinding the colloid mill, proven by analysis of Zeta Potential . And then be obtained twin screw extruder via nanocomposites with the incorporation of 1, 3 and 5% of microfibrillated cellulose. Finally, the nanocomposites were characterized by analysis of tensile test scanning electron microscopy, atomic force microscopy, X-ray diffraction, rheological analysis, thermogravimetry, and mechanical impact tests. Through the zeta potential was proved that the dimensions were nanometricas the SEM and AFM demonstrated good adhesion of the microfibrillated cellulose, XRD confirmed the crystallinity. According to rheological analysis showed an increase in molecular weight , with the incorporation of cellulose microfibrillated there was a slight increase in impact strength, and an increase in the stiffness of nanocomposites.

Keywords : Polypropylene. Soybean hulls. Microfibrillated cellulose. Nanocomposites

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1: Fórmula estrutural da unidade monomérica do polipropileno	22
Figura 3.2: Configuração do polipropileno segundo sua taticidade: (a) isotático, (b) sindiotático e (c) atático. O R corresponde ao grupo metila.....	24
Figura 3.3 Estrutura de fibra vegetal de eucalipto em microscopia eletrônica de varredura.....	27
Figura 3.4: Unidade de repetição da celulose β -1,4.....	28
Figura 3.5. Representação das ligações de hidrogênio na estrutura cristalina da celulose A) ligações de hidrogênio intermoleculares e B) ligações de hidrogênio intramoleculares.....	29
Figura 3.6: Estrutura molecular dos monômeros encontrados na holocelulose.....	31
Figura 3.7: Estruturas esquemáticas dos alcóis precursores da lignina.....	32
Figura 3.8: Unidades presentes na lignina (a) para-hidroxifenila (b) guaiacila (c) siringila.....	33
Figura 3.9: Fontes de celulose com detalhes das moléculas e da estrutura das fibras de celulose, com ênfase nas celulosas microfibriladas.....	36
Figura 3.10: Classificação hierárquica de compósitos sintéticos e naturais	38
Figura 3.11: Ilustra os componentes básicos de uma extrusora convencional: (1) Funil de alimentação; (2) motor de aquecimento do parafuso; (3) barril da extrusora; (4) elementos de aquecimento do barril; (5) sistema de resfriamento do barril; (6) matriz da extrusora, (7) bomba de água.....	42

Figura 3.12: Zonas funcionais da rosca.....	42
Figura 4.1: Ilustração da casca do grão da soja (a) bruta (b) triturada.....	45
Figura 4.2: Obtenção da Celulose Microfibrilada da casca de soja em microprocessador.....	46
Figura 4.3: Celulose Microfibrilada obtida após o processo de liofilização.....	46
Figura 4.4: Extrusora dupla rosca (Werner &Pfleiderer - modelo ZSK30).....	47
Figura 4.5: Principais partes e configurações do perfil dos elementos de rosca utilizados	48
Figura 4.6: Corpos de prova para análise de tração (A) e impacto (B).....	49
Figura 4.7: Filmes de polipropileno e nanocompósitos de polipropileno e celulose microfibrilada.....	50
Figura 4.8: Corpo de prova para ensaio de impacto Izod (dimensões em mm).....	52
Figura 4.9: Corpo de prova utilizando no ensaio de tração (dimensões em mm).....	53
Figura 5.1: Distribuição do potencial zeta para a celulose microfibrilada da casca de soja.....	54
Figura 5.2: Tamanho da distribuição por intensidade.....	55
Figura 5.3: Microscopia eletrônica de varredura da casca do grão de soja.....	56

Figura 5.4. Microscopia eletrônica de varredura da celulose microfibrilada da casca do grão de soja.....	56
Figura 5.5: Imagem obtida na análise de MEV para a amostra de Popipropileno.....	57
Figura 5.6: Microscopia eletrônica de varredura de nanocompósitos com 1% de celulose microfibrilada da casca do grão de soja.....	57
Figura 5.7: Microscopia eletrônica de varredura de nanocompósitos com 1% de celulose microfibrilada da casca do grão de soja em escala de 20 μm	58
Figura 5.8: Microscopia eletrônica de varredura de nanocompósitos com 3% de celulose microfibrilada da casca do grão de soja em escala de 20 μm	58
Figura 5.9: Microscopia eletrônica de varredura de nanocompósitos com 5% de celulose microfibrilada da casca do grão de soja em escala de 20 μm	59
Figura 5.10: Microscopia de força atômica em polipropileno	60
Figura 5.11: Microscopia de força atômica para a amostra de nanocompósito com 1% de celulose microfibrilada.....	61
Figura 5.12: Microscopia de força atômica para a amostra de nanocompósito com 3% de celulose microfibrilada.....	61
Figura 5.13 : Microscopia de força atômica para a amostra de nanocompósito com 5% de celulose microfibrilada.....	62
Figura 5.14: Difratoograma de Raios X da casca de soja e da celulose microfibrilada.....	63

Figura 5.15: Difratoograma do polipropileno e dos nanocompósitos.....	64
Figura 5.16: Curva do módulos de armazenamento e de perda em função da frequência para,o PP puro e para o PP 1% de celulose microfibrilada.....	65
Figura 5.17: Curva do módulos de armazenamento e de perda em função da frequência da amostra com 5% de argila (PP/MMT/MA5%).....	66
Figura 5.18: Valores do ponto de cruzamento em módulo em função da concentração de celulose microfibrilada 0, 1, 3 e 5%.....	67
Figura 5.19: Gráfico de frequência versus módulo mostrando a influência de massa molar e distribuição de massa molar no ponto de cruzamento.....	68
Figura 5.20: Valores do ponto de cruzamento em frequência angular em função da concentração de celulose microfibrilada 0, 1, 3 e 5%.....	69
Figura 5.21: Curvas da viscosidade complexa em função da frequência.....	70
Figura 5.22: Comparação entre as curvas de perda de massa da celulose microfibrilada em relação à casca de soja.....	71
Figura 5.23: Curvas de Perda de massa em função da Temperatura para o polipropileno puro e os nanocompósitos com 0, 1, 3 e 5% de celulose microfibrilada.....	72
Figura 5.24: Análise de perda de massa versus temperatura de nanocompósitos com 5% de celulose microfibrilada	73

Figura 5.25: Valores para a resistência ao impacto em função da concentração de celulose microfibrilada.....	75
Figura 5.26: Curva Tensão <i>versus</i> Deformação para o PP puro e os nanocompósitos com 0, 1, 3e 5% de celulose microfibrilada.....	76
Figura 5.27: Curva da Tensão <i>versus</i> Deformação para o polipropileno puro e para os nanocompósitos com 0, 1, 3e 5% de celulose microfibrilada.....	77
Figura 5.28: Valores de Módulo Elástico em função da Concentração de celulose microfibrilada.....	78
Figura 5.29: Valores da Tensão de Escoamento em função da Concentração de celulose microfibrilada.....	79
Figura 5.30: Valores da tensão máxima em função da concentração de celulose microfibrilada.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1: Perda de massa em diferentes concentrações de nanocompositos e temperaturas.....	73
Tabela 5.2: Resistência ao impacto (IZOD) em função da Concentração de celulose microfibriladas.....	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ASTM	American Society for Testing and Materials
CNC	Nanocristais de celulose
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
CSB	Casca de soja bruta
DRX	Raios X
IUPAC	União Internacional da Química Pura e Aplicada
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFA	Microscopia de força atômica
MFC	Celulose Microfibrilada
MFI	Índice de fluidez
MM	Massa Molar
mm	Milímetro
NFC	Celulose nanofibrilada
nm	Nanômetro
PP	Polipropileno
TGA	Termogravimétrica
PP	Polipropileno

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	18
2. OBJETIVOS.....	20
2.1 Objetivo Geral.....	20
2.2 Objetivos Específicos.....	20
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 SOJA.....	21
3.2 POLIPROPILENO.....	22
3.3 FIBRAS NATURAIS.....	25
3.3.1 FIBRA LIGNOCELULÓSICA.....	26
3.3.2 ORGANIZAÇÃO DE FIBRAS E FIBRILAS.....	27
3.3.3 CELULOSE.....	28
3.3.4 HOLOCELULOSE.....	30
3.3.5 LIGNINA.....	31
3.4 NANOCRISTAIS DE CELULOSE.....	33
3.5 CELULOSE MICROFIBRILADA.....	35
3.6 COMPÓSITOS.....	37
3.6.1 NANOCOMPÓSITOS.....	39
3.7 EXTRUSÃO.....	41
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	45
4.1 MATERIAIS.....	45
4.2 Processamento da casca de soja.....	45
4.3 Obtenção da Celulose Microfibrilada.....	45
4.4 Preparação dos nanocompósitos.....	46
4.5 Preparação das amostras.....	49
4.5.1 Moldagem por Injeção.....	49
4.5.2 Prensagem à quente.....	49
4.6 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE POLIPROPILENO E NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO E CELULOSE MICROFIBRILADA.....	50
4.6.1 Tamanho das Partículas pelo Potencial Zeta.....	50
4.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	50
4.6.3 Microscopia de Força Atômica (MFA).....	51
4.6.4 Raios X (DRX).....	51

4.6.5 Análise Reológica	51
4.6.6 Termogravimetria (TGA).....	51
4.6.7 Ensaios Mecânicos de Impacto	51
4.6.8 Ensaios Mecânicos de Tração.....	52
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
5.1 POTENCIAL ZETA.....	54
5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	55
5.3 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA	60
5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	62
5.5ANÁLISE REOLÓGICA.....	65
5.6TERMOGRAVIMETRIA	70
5.7 ENSAIOS MECÂNICOS DE IMPACTO (IZOD).....	74
5.8 ENSAIOS MECÂNICOS TRAÇÃO.....	76
6. CONCLUSÕES.....	81
REFERENCIAS.....	82
ANEXOS	96

1. INTRODUÇÃO

A agricultura vem sendo um setor de destaque na economia brasileira, pois a diversidade da indústria brasileira é fundamental para o crescimento e para a economia do país. Sendo assim, necessita-se do reaproveitamento dos resíduos gerados pelo processo, fazendo com que ele se torne uma fonte complementar de lucros para os agricultores e da mesma forma para ajudar na diversificação agroindustrial mantendo um mercado de base em não alimentos para agro-resíduos [1-3].

Alterações em materiais poliméricos têm sido estudadas com intuito de modificar suas propriedades, com aplicações de cargas em materiais poliméricos, sem esquecer o efeito no meio ambiente. Entre esses materiais estão as fibras lignocelulósicas provenientes de matérias orgânicas, que além de reforçar o polímero, são biodegradáveis, de custo reduzido, baixa massa específica e não possuem característica abrasiva (causando menos desgaste nos equipamentos de processamento e facilitando o processo de moldagem), quando comparado as fibras tradicionalmente utilizadas, como a fibra de vidro, argilas e outros [4,5].

Há uma abundância de notáveis compósitos, com aplicações comerciais, incluindo polímeros reforçados com fibras naturais [6], de madeira [7], casca de soja entre outros.

A procura pelo desenvolvimento de materiais biodegradáveis a partir de fontes renováveis está aumentando e este aspecto pode estar relacionado à sua disponibilidade e ao custo reduzido, que ocorrem em excesso na natureza, pode ser mencionada como uma razão importante. Um exemplo de biopolímeros que apresentam estas vantagens pode ser a celulose [8]. Devido à renovação anual, as culturas agrícolas de resíduos destacam-se por ser uma fonte valiosa de fibras naturais. Os materiais biodegradáveis oferecem algumas vantagens sobre diversos polímeros sintéticos em aplicações descartáveis [9].

Segundo alguns autores, a nanotecnologia se refere às interações existentes entre partículas ou estruturas em escala nano. Nanocompósitos são definidos como os compósitos onde um dos materiais de sua composição possui escala nano, ou seja, pelo menos uma dimensão menor que 100 nanômetros [10].

Os nanocompósitos se referem a uma nova classe de compósitos com um dos seus componentes apresentando dimensões na escala nanométrica, os quais apresentam propriedades melhores e significativas. Sendo assim, com uma pequena

porcentagem de nano reforços derivada de fibras naturais incorporada há matriz irá criar uma área de superfície de contato maior para as interações em polímeros carregados do que nos compósitos convencionais refletindo em grandes melhorias nas propriedades mecânicas [10].

O interesse em utilizar-se das propriedades da nanocelulose está crescente, e há muito a ser estudado desde a sua produção, incorporação em novos materiais, assim como das inúmeras aplicações existentes e daquelas a serem desenvolvidas. Por isso nesse trabalho a casca do grão de soja foi selecionada por ser um resíduo barato e de fácil acesso, pois o Paraná é conhecido por suas grandes lavouras de soja. Desta forma, este trabalho visa o aproveitamento da casca do grão de soja para a produção de celulose microfibrilada e posterior incorporação em nanocompósitos com polímeros (polipropileno). Sendo que isso ocorre apenas com a utilização da casca do grão de soja, com a utilização de um moinho coloidal e água. Fazendo com que o meio ambiente seja preservado, não utilizando nenhum tratamento ácido.

2. OBJETIVOS

3.2 Objetivo Geral

Produzir e aplicar a celulose microfibrilada a partir da casca da soja em matriz de polipropileno, formando nanocompósitos.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar a morfologia e a reologia de nanocompósitos de polipropileno com a celulose microfibrilada da casca de soja
- Avaliar as propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos de polipropileno com a celulose microfibrilada da casca de soja

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 SOJA

Em 1882, o professor Gustavo Dutra da Escola de Agronomia da Bahia em Cruz das Almas, introduziu a soja no Brasil como uma cultura forrageira, que ocasionalmente eram produzidos alguns grãos para o consumo de animais da própria propriedade, do que como uma planta produtora de grãos para a indústria de farelos e óleos vegetais [11].

A expansão da produção de soja no Brasil, em quatro décadas foi de 260 vezes. Isso determinou uma grande mudança na história do país. A soja, também auxiliada pelo trigo, foi à responsável pelo surgimento da agricultura comercial no Brasil. Sendo responsável pelo aceleração da mecanização das lavouras brasileiras, modernização dos transportes, expansão da fronteira agrícola, profissionalização e incremento do comércio internacional, modificação e o enriquecimento da dieta alimentar dos brasileiros, pela urbanização do país, interiorização da população, patrocinando a expansão da avicultura e da suinocultura [12].

Hoje o Brasil está em segundo no ranking na produção de soja, respondendo por 26% da produção mundial. O estado do Paraná, conforme a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) no período de 2012/2013, contribuiu com uma produtividade de 3.260 kg/hectare, a maior do país [13].

Em todo o mundo a soja foi um dos principais produtos agrícola, sendo produzido em larga escala seu preço acabou sendo definido mundialmente [14]. Tanto o óleo e a proteína que constituem o grão de soja são os principais motivadores de renda para essa cultura, portanto, foi dada pouca atenção à casca do grão de soja. A casca de soja se apresenta como um subproduto do processo de extração do óleo de soja, o que torna necessária a remoção da película que reveste o grão para a extração de óleo desta oleaginosa. Hoje em dia, a casca de soja tem sido utilizada na alimentação de animais ruminantes e para a adubação dos campos [1, 2, 15,16].

A casca da soja, obtida no processo de industrialização do grão, tem um grande destaque no cenário nacional, devido à alta produção brasileira de soja, pois ela representa 7 a 8% do peso do grão. Essa casca de soja pura tem como composição 9,4% de proteína bruta, 74% de massa seca, sendo dessa massa seca,

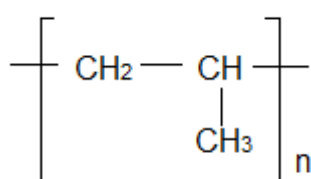
46% composta de celulose, 18% de holucelulose e 8,2% de lignina [15, 17]. Dentro desse contexto, fica clara a importância que a soja e sua casca representam, por isso, tem potencial para outras aplicações, do que apenas seu uso como fonte de fibras para rações [1, 2, 16].

3.2 POLIPROPILENO

Segundo a União Internacional da Química Pura e Aplicada (IUPAC), (*Internacional Union of Pure and Applied Chemistry*), os polímeros possuem uma ampla classe de materiais constituídos de moléculas pequenas, definidas como monômeros, pois são ligados entre si para formar cadeias longas conhecidas por macromoléculas. Um polímero típico pode apresentar dezenas de milhares de monômeros, por isso são chamados de macromoléculas [18].

O polipropileno (PP) foi obtido a partir da produção da polimerização do propeno, um subproduto gasoso originado do refino do petróleo, na presença de um catalisador e sob condições controladas de pressão e temperatura. O propeno possui um hidrocarboneto insaturado, contendo três átomos de carbono e seis átomos de hidrogênio [19]. A Figura 3.1, apresenta a fórmula estrutural da unidade monomérica do polipropileno.

Figura 3.1: Fórmula estrutural da unidade monomérica do polipropileno



Fonte: a autora

O polipropileno sendo um polímero abundante e de custo reduzido, possui grande importância industrial, pois apresenta alta resistência aos produtos químicos e a umidade, além de possuir excelentes propriedades mecânicas. Está classificado como termoplástico e são formados a partir de monômeros de propileno (C_3H_6), polimerizado por processo de poliadição, com massa molar entre 80.000 e 500.000 g/mol. A temperatura de transição vítrea e de fusão estão entre -10°C a 5°C e 150°C .

°C a 170°C, respectivamente. Sendo um polímero com alta cristalinidade, em torno de 60 a 70%, a sua resistência mecânica e a sua dureza são consideráveis. O módulo de elasticidade, a resistência à tração, ao escoamento e o alongamento estão em torno de 1,14 – 1,55 GPa, 31,0 – 41,4 MPa, 31,0 – 37,2 Mpa e 100 – 600%, respectivamente [20].

Em 1954, o italiano Giulio Natta polimerizou pela primeira vez o propeno, dando continuidade ao trabalho do alemão Ziegler, apenas em 1957 ele conseguiu sua aplicação industrial em larga escala, o uso do polipropileno tem apresentando um forte crescimento a partir dessa época [21].

Por causa de catalizadores do tipo Ziegler-Natta ou metallocenos, possui uma reação de polimerização altamente estereoespecífica. As moléculas de propeno são acrescentadas à cadeia polimérica somente em uma orientação específica, dependendo da estrutura química e cristalina do catalisador. A estrutura repetitiva formada na cadeia polimérica se apresenta tridimensional. As moléculas de propeno são geralmente adicionadas no encadeamento cabeça-cauda e não nos encadeamentos cauda-cauda, cabeça-cabeça ou misto [22].

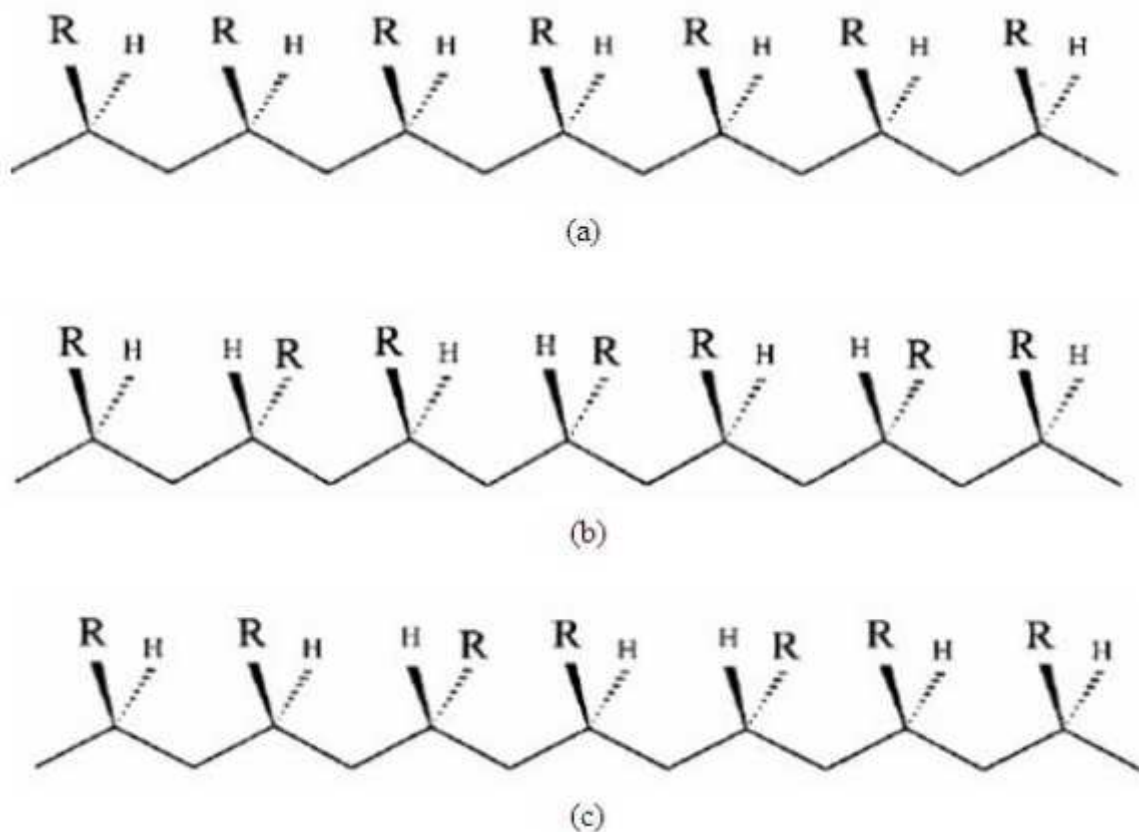
Os catalisadores usados na polimerização de polipropileno são complexos organometálicos de metais de transição. Estes complexos fornecem sítios ativos ou sítios de polimerização onde as reações de polimerização ocorrem [22].

As propriedades de polímeros semi-cristalinos como o polipropileno (PP) são basicamente determinadas pela morfologia cristalina desenvolvida durante a moldagem. Os fatores com maior influência na cristalinidade do polímero são definidos durante a síntese. A massa molar e sua distribuição, a regularidade da cadeia (estereorregularidade) e a morfologia do PP são ditados pelo tipo de catalisador Ziegler-Natter utilizado durante a síntese, embora algumas mudanças de propriedades relativas á mudanças na cristalização do material podem ser atribuídas ao fenômeno de cristalização. As regiões semi-cristalinas do PP são ligadas pelas regiões amorfas e influenciam fortemente nas propriedades mecânicas [23].

O polipropileno pode ser isotático, sindiotático ou atático dependendo da configuração do carbono que contém o grupo metila pendente. As proporções de segmentos, isotáticos, sindiotático e atático no polímero são determinadas pelo tipo de catalisador utilizado na reação, assim como pelas condições de polimerização. Os polímeros de polipropileno se apresentam predominantemente isotática com

pequenas quantidades de segmentos atáticos [22]. A Figura 3.2 apresenta a configuração do polipropileno segundo sua taticidade.

Figura 3.2: Configuração do polipropileno segundo sua taticidade: (a) isotático, (b) sindiotático e (c) atático. O R corresponde ao grupo metila



Fonte: CANEVAROLO JR., S.V. *Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. São Paulo: Artliber Editora, 2002 [24]

Ao estender a cadeia do polímero sobre um plano que contenha os carbonos da cadeia principal, e representar acima e abaixo deste plano os grupos ligados à cadeia, será verificado que nos polímeros isotáticos todos os substituintes se encontram do mesmo lado do plano da cadeia principal. Nos polímeros sindiotáticos os substituintes estão alternadamente acima e abaixo deste plano e, nos atáticos não há regularidade de disposição [25].

Na conformação as cadeias do polipropileno são afetadas por suas propriedades mecânica e a estrutura que possui uma melhor propriedade são as isotáticas. Porém, as reações de polimerização não permitem a obtenção de cadeias 100% isotáticas, e sim frações na ordem de 90 a 99%. O polipropileno atático apresenta propriedades mecânicas menores, apresentando aspecto de cera, sendo

tolerado até no máximo 10% em peso desta estrutura em uma grade comercial de polipropileno [25].

O polipropileno se apresenta como um polímero incolor, inodoro, atóxico e com densidade aproximada de $0,9 \text{ g/cm}^3$, sendo um dos polímeros mais leves. Por apresentar uma estrutura apolar, se torna praticamente inerte quimicamente, sendo apenas suscetível a dissolução por solventes apolares. A cadeia apolar do polímero prejudica operações como pintura, impressão com substâncias polares [26].

As propriedades mecânicas do polipropileno se mostram superiores comparadas com outros polímeros similares, pois apresenta uma resistência a tração e ao módulo elevada. Eles são encontrados comercialmente em diversas grades de polipropileno, com propriedades mecânicas variáveis por causa de diferenças estruturais. Além desses aspectos, as novas tecnologias de copolimerização permitem obter maior versatilidade nas propriedades mecânicas, pela incorporação de outros monômeros tornando-o menos rígido e com uma resistência ao impacto maior. Os copolímeros com maior utilidade comercial são de propileno-etileno [25].

3.3 FIBRAS NATURAIS

Entre os materiais poliméricos as fibras apresentam grande importância, pois são flexíveis, macroscopicamente homogêneas, com alta relação entre o comprimento e a seção transversal. Podem ser classificadas através de suas origens, derivadas de fibras animais, vegetais e sintéticas [27].

As características físicas das fibras dependem da sua estrutura química, pois possuem seu próprio aspecto quando analisadas no microscópio. As fibras vegetais normalmente são heterogêneas, porque dependem do tipo de solo, condições climáticas, fertilizantes utilizados, tipo de colheita, folhas, frutos ou do caule dos vegetais [27].

A forma fibrosa normalmente possui elevada resistência a tração e módulo de elasticidade. Este aspecto possibilita a utilização como material de engenharia, que quando combinado com uma matriz pode envolver e proteger a fibra, de forma sob a ação de uma força e lhe distribui a tensão, impedindo a propagação de falhas. Nos materiais compósitos, a fibra vem sendo usada como um reforço, esta característica tem despertado grande interesse na indústria em diversos setores

como automotiva, construção mecânica, metalúrgica, farmacêutica, naval, aeronáutica, aeroespacial, entre outras [27].

O custo das fibras vegetais normalmente se reduz comparado com as outras fibras de origem não vegetal, pois são originadas de fontes renováveis, biodegradável e não são abrasivas aos equipamentos.

As fibras vegetais se encontram distribuídas em todas as plantas e até em alguns organismos primitivos, sendo basicamente formadas de celulose, holocelulose, lignina pectina e minerais. A celulose se apresenta como um polissacarídeo linear de alta massa molecular e como principal constituinte estrutural da fibra, sendo responsável pela estabilidade e resistência, estando associada com outras substâncias como lignina e as holocelulose [28].

As fibras com uma alta quantidade de celulose como o algodão possui 98,8% de celulose. A juta, cânhamo, rami e linho também possui alta quantidade de celulose, são econômicas e tecnicamente viáveis para serem usadas como reforços em compósitos e por possuírem custo reduzido [29].

3.3.1 FIBRA LIGNOCELULÓSICA

No Brasil as fibras lignocelulósicas possuem alto potencia de produtividade, assim como o seu mercado, por isso métodos de extração, características morfológicas, propriedades e aplicações comuns foram estudados por Satyanarayana e colaboradores [30].

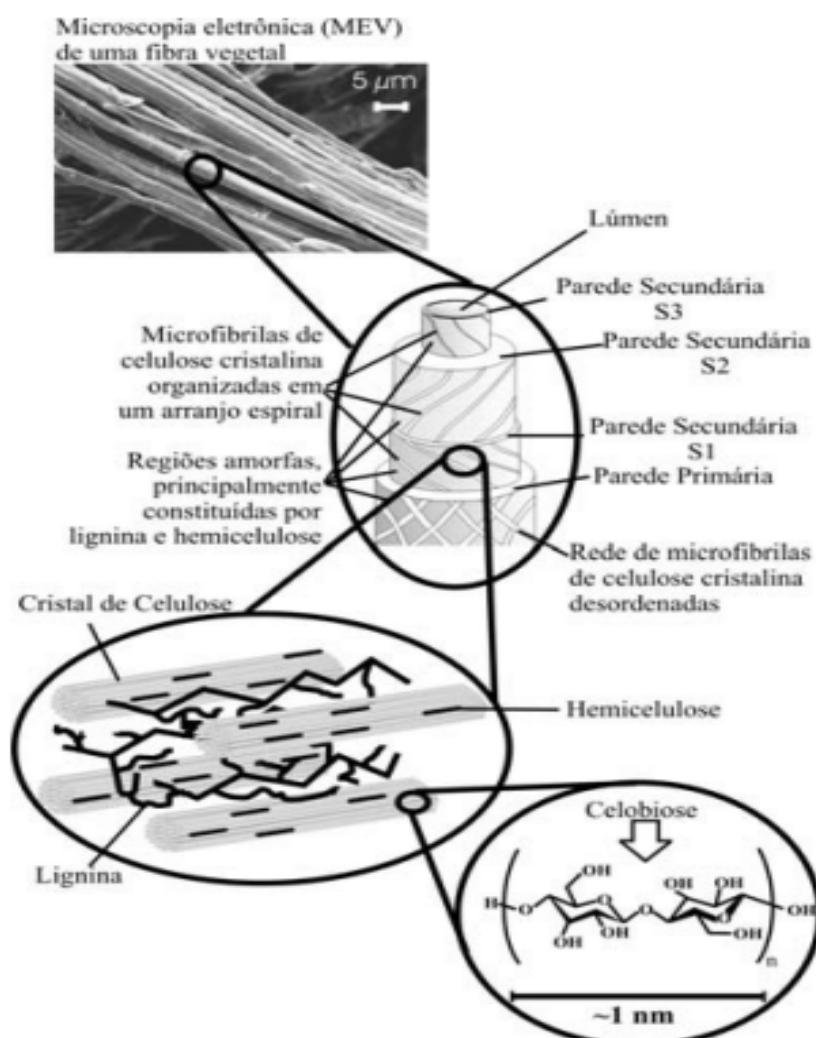
Reações de fotossíntese durante a produção de biomassa se agrupam para a formação de alguns componentes chaves, como a celulose e a hemicelulose, formados a partir de vários carboidratos polimerizados. As fibras vegetais podem ser consideradas como compósitos de fibrilas de celulose mantidas coesas por uma matriz constituída de lignina e holocelulose, pois sua função esta em agir como barreira natural à degradação microbiana e servir como proteção mecânica. Suas características estruturais estão relacionadas tanto à natureza da celulose quanto a sua cristalinidade [30]

As plantas tipicamente lenhosas são constituídas de 40-50% de celulose, 20-30% de holocelulose e 20-28% de lignina, além de outras substâncias em menores teores [31].

3.3.2 ORGANIZAÇÃO DE FIBRAS E FIBRILAS

Cada fibra lignocelulósica possui uma estrutura de camadas complexas, formada por uma parede primária fina, primeiramente depositada durante o crescimento das células, que cerca uma parede secundária. A parede secundária está constituída por três camadas (S1, S2 e S3), onde a camada intermediária (S2) determina as propriedades mecânicas da fibra e possui uma série de microfibrilas, helicoidalmente formadas por longas cadeias de celulose e organizadas no sentido da fibra. As microfibrilas possuem um diâmetro de 10 a 20 nm e são resultantes do empacotamento de 30 a 100 cadeias de celulose estendidas [32,33]. A Figura 3.3 representa uma organização de fibra vegetal comum.

Figura 3.3 Estrutura de fibra vegetal de eucalipto em microscopia eletrônica de varredura



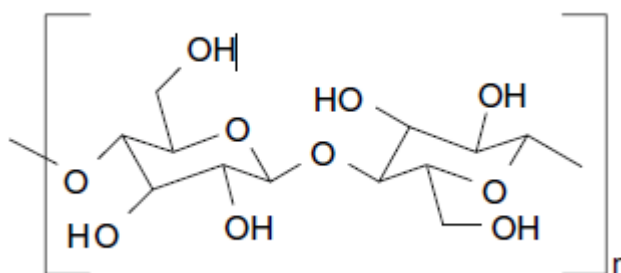
Fonte: SILVA, R., HARAGUCHI, S. K., MUNIZ, E. C., RUBIRA, A. F., Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Química Nova* 32, 661- 667, 2009[34]

3.3.3 CELULOSE

Entre os polissacarídeos a celulose forma um polímero de cadeia longa, composta de monômeros de glicose. A celulose está entre os constituintes da parede celular dos vegetais (33% do seu peso), em combinação com a lignina, holocelulose e pectina.

Entre os materiais orgânicos mais abundantes na Terra, a celulose tem uma produção anual de mais de 50 bilhões de toneladas. Sendo considerada como um polissacarídeo, pode ser hidrolisada a monossacarídeo. O mero do polímero de celulose possui dois anéis de anidroglicose, os quais estão unidos por uma ligação glicosídica β -1, 4, chamada de celobiose (Figura 3.4) [35-38].

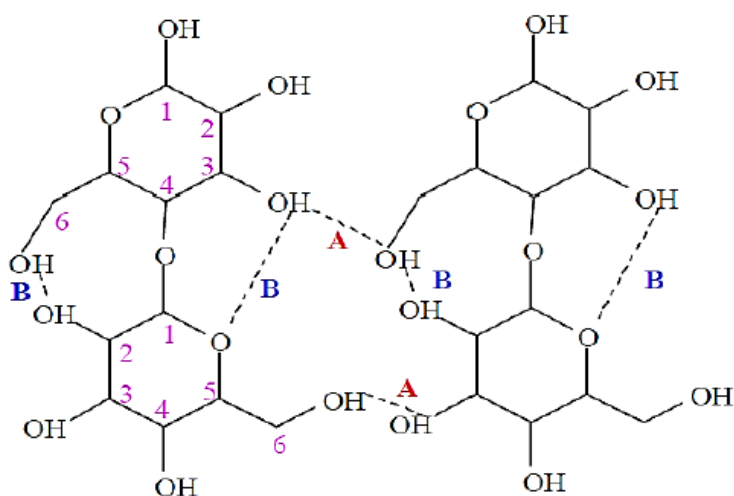
Figura 3.4: Unidade de repetição da celulose β -1,4.



Autor: KLEMM. D, PHILIPP. B, HEINZE. T, HEINZE. W, WAGENKNECHT. Comprehensive cellulose chemistry: Functionalization of cellulose. vol. 2 Wiley VCH, New York 1998, p. 37-38.[37]

A unidade repetitiva da celulose contém seis grupos hidroxila que estabelecem interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermolecular (Figura 3.5). Por causa das ligações de hidrogênio há uma forte tendência da celulose formar cristais, que a tornam totalmente insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos.

Figura 3.5. Representação das ligações de hidrogênio na estrutura cristalina da celulose A) ligações de hidrogênio intermoleculares e B) ligações de hidrogênio intramoleculares



Fonte: MORGENSTERN, B., KAMMER, H.N., Solvation in Cellulose-LiCl-DMac Solutions. Trends in Polymer Science, v. 4. N.3, p. 87-92. 1996

Várias cadeias de celulose se organizam para formar microfibrilas de celulose, com regiões desordenadas (regiões amorfas) ou regiões altamente ordenadas (regiões cristalinas), e o grau de cristalinidade da celulose depende da sua origem e do seu processamento. A celulose de algodão possui cadeias ordenadas, apresentando cristalinidade de aproximadamente 70%, enquanto a celulose de outros vegetais apresentam índice de cristalinidade ao redor de 40% [35].

Vários polímeros sintéticos vêm sendo combinados com reforços para melhorar as propriedades mecânicas e obter as características que demandam da aplicação atual. Existe uma tendência para a utilização de fibras lignocelulósicas no lugar de fibras sintéticas como reforços [39, 40], como em artefatos automotivos, como partes internas feitas de polipropileno com fibras naturais, e partes externas com resinas de poliéster também com fibras naturais [41].

A celulose proporciona uma extensa utilização devido à sua disponibilidade, biocompatibilidade, degradação biológica e a sua sustentabilidade. As fibras de tamanho nanométrico individuais são comumente chamados de nanocristais, e podem ser obtidos a partir de várias fontes como fibras de madeira, algodão, soja, palha de trigo, casca de soja, casca de coco, bananeira, sisal, casca de ervilha e beterraba.

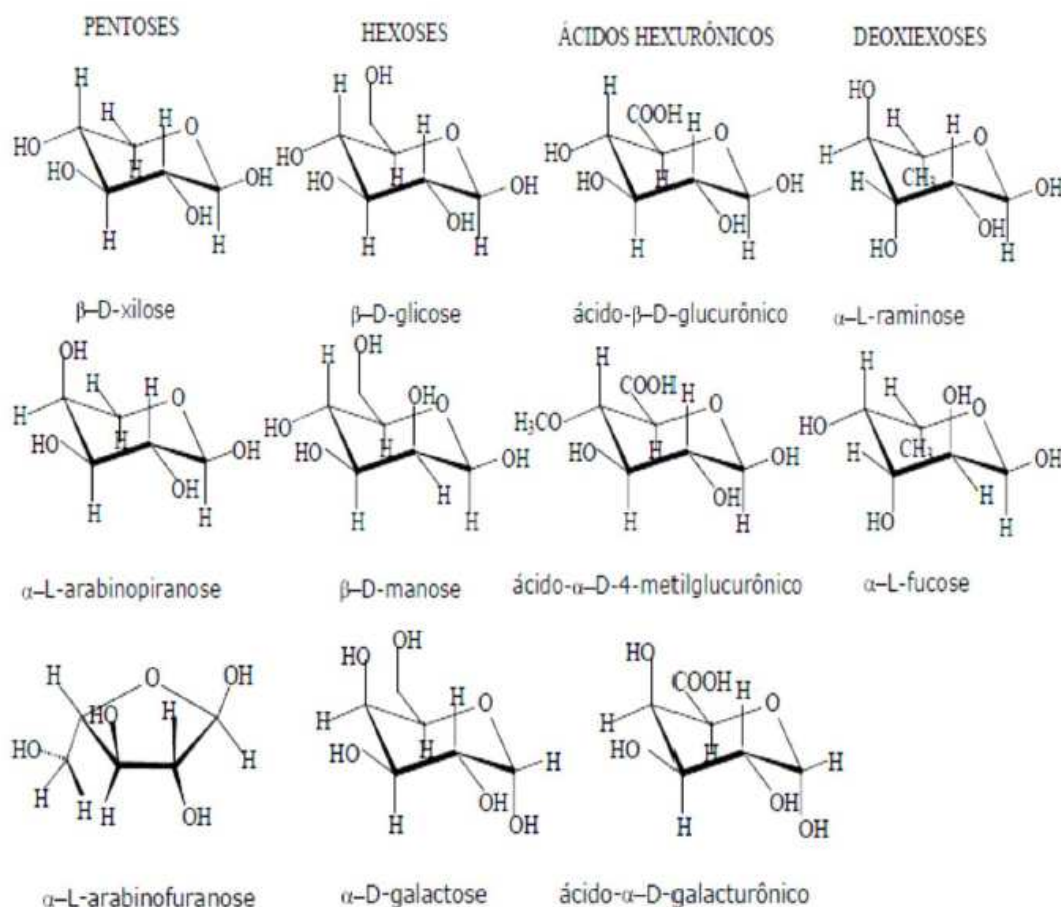
A individualização da celulose em nanofibras de fontes renováveis ganhou maior atenção nos últimos anos, devido às suas excelentes propriedades mecânicas (resistência específicas e módulo), grande área de superfície, baixo coeficiente de expansão térmica, benefícios ambientais e de custo reduzido [42].

Segundo Iwamoto [43], Santos [44], Leão [45], a celulose se mostra como um material interessante para ser utilizada como reforço em escala nanométrica, visto que pode ser obtida a partir de uma fonte renovável, com alta disponibilidade de matéria prima, baixa abrasividade, biodegradável e pode ser facilmente modificável por tratamentos químicos [43-45].

3.3.4. HOLOCELULOSE

As holocelulose consistem de vários monossacarídeos polimerizados, contendo carboidratos de cinco carbonos (como xilose e arabinose), seis carbonos (como galactose, glucose e manose), ácido 4-O-metil glucurônico e resíduos de ácido galactorônico. As holoceluloses são hidrofílicas, apresentam cadeias ramificadas, grau de polimerização na faixa de 100 a 200, sendo inferior ao da celulose e são essencialmente amorfas. A celulose, como substância química contém exclusivamente a β -D-glicose como unidade fundamental, as holoceluloses são polímeros cuja composição pode aparecer unidades de diferentes açúcares, condensadas em proporções variadas [46, 47] (Figura 3.6).

Figura 3.6: Estrutura molecular dos monômeros encontrados na holocelulose



Fonte: KLEMM, D., HEUBLEIN, B., FINK, H., BOHN, A., Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie – International Edition* 44, 3358 – 3393. 2005 [48]

As holoceluloses exercem importantes funções na regulação do crescimento das estruturas vegetais, atuam como ligantes entre celulose e lignina, mas tem pouca contribuição sobre a resistência mecânica das fibras. Devido à baixa massa molar e a estrutura amorfa são facilmente hidrolisáveis em relação à celulose. Desta forma, a grande importância das holocelulose reside em vários processos industriais como a produção de açúcares fermentáveis e combustíveis como o etano [46,47].

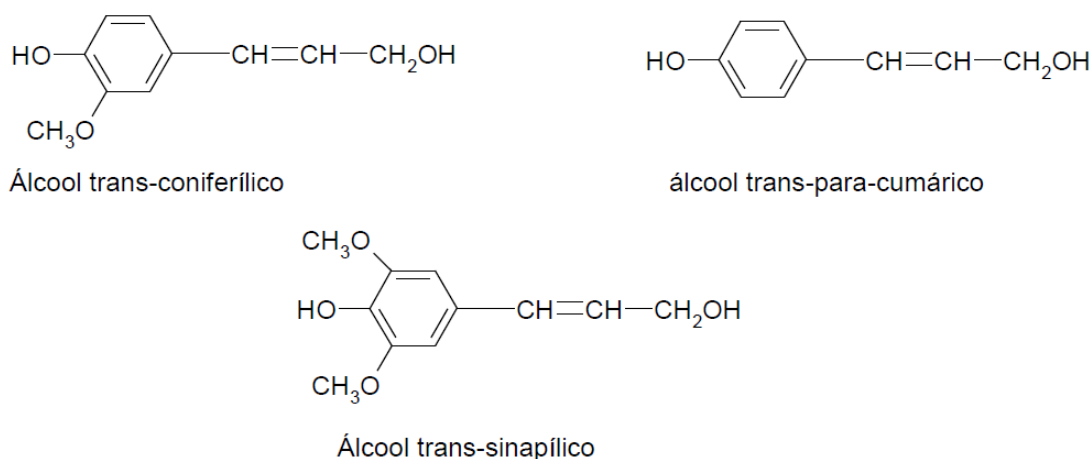
3.3.5. LIGNINA

A palavra lignina vem do latim *lignum*, que significa madeira. A lignina possui uma macromolécula de estrutura complexa constituída de um polímero formado por ligações cruzadas. Sendo responsável pela resistência mecânica funciona como suporte, para a dispersão dos metabólitos excretados pelas células [49]. O fenilpropano se apresenta como unidade básica da lignina, com um número variável de grupos hidroxila e metoxila ligados a esse anel. Essa resina amorfa age como um

cimento entre as fibrilas de celulose e como um agente enrijecedor no interior das fibras. A força de adesão entre as fibras de celulose e a lignina se amplia pela existência de ligações covalentes entre as cadeias de lignina e os constituintes da celulose e da holocelulose [50,51].

A lignina esta entre as substâncias mais complexas dentre os materiais de alta massa molar que ocorrem na natureza, sendo formada pela polimerização desidrogenativa de unidades fenilpropânicas, derivadas de três alcoóis: trans-para-cumarílico, trans-coniferílico e trans-sinapílico (Figura 3.7).

Figura 3.7: Estruturas esquemáticas dos alcóóis precursores da lignina



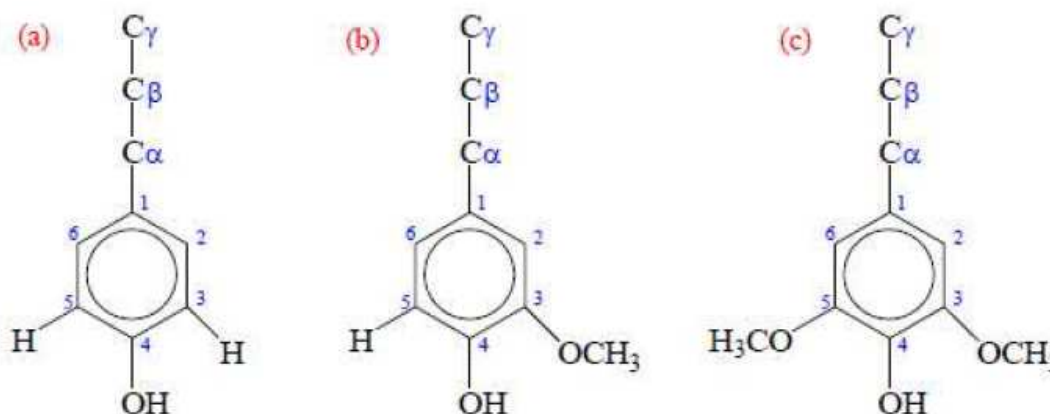
Autor: HON, D. N-S., SHIRAISHI, N., Wood and cellulosic chemistry, 2ª edição, ed. Marcel Dekker, New York. 2000.[52]

O processo de biossíntese da lignina leva a um crescimento aleatório de uma macromolécula, formando uma estrutura amorfa, altamente ramificada e com diferentes tipos de ligações entre as unidades monoméricas, principalmente do tipo éter e carbono-carbono. Além de ligações carbono-carbono, a lignina possui diversos grupos funcionais em sua estrutura molecular, como ligações duplas, carbonílas, carboxílicos e metoxílicos. Estes grupamentos agem, juntamente, como um complexo policromofórico que absorve comprimentos de onda desde o ultravioleta até o visível conferindo tonalidades de cor escuras as fibras vegetais [46,47,49,53].

A lignina pode ser classificada como um polifenol, constituído por um arranjo irregular de várias unidades de fenilpropano que pode conter grupos hidroxila e metoxila como substituintes do grupo fenil. Existe uma grande dificuldade na

elucidação química da estrutura da lignina devido à falta de métodos bem estabelecido para isolar a lignina em sua forma nativa [54, 55] (Figura 3.8).

Figura 3.8: Unidades presentes na lignina (a) para-hidroxifenila (b) guaiacila (c) siringila



Autor: RAMIRES E.C. Biocompósitos a partir de matrizes poliméricas baseadas em lignina, tanino e glicoxal reforçadas com fibras naturais. *Tese (Doutorado em Ciências, Físico - Química)* Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2010.[55]

A lignina confere rigidez à parede celular das fibras, atua como um cimento entre as fibrilas e como um agente enrijecedor no interior das fibras, gerando uma estrutura resistente ao impacto, compressão e dobra, além de causar um decréscimo na permeação de água através das paredes das fibras vegetais (material hidrofóbico) [46].

3.5 NANOCRISTAIS DE CELULOSE

Na literatura, existem várias terminologias que se referem aos nanocristais de celulose (CNC), como nanowhiskers, nanowhiskers de celulose, whiskers de celulose, cristalitos de celulose, cristais de celulose, celulose nanocristalina, monocristais de celulose e microcristais de celulose [56-60]. Os nanocristais são monocristais perfeitos de dimensões nanométricas, formadas pela porção cristalina da celulose, constituídos de longas fibras de alta resistência mecânica, que recebem o nome de whiskers [61].

Além de possuírem excelentes propriedades mecânicas (módulo de elasticidade = 150 GPa), outras propriedades são apresentadas pelos nanocristais de celulose, sendo objeto de estudo de vários pesquisadores como Samir et al [58], e Lavoine Nathalie [62] por ser um material de destaque na produção de nanocompósitos. Além dessas características os nanocristais de celulose se

destacam pela grande área superficial específica (estimada em várias centenas de $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$), alta razão de aspecto (comprimento/diâmetro) e a capacidade de agir como um reforço significativo a baixos níveis de carga [63, 64]. Outras vantagens aos nanocristais de celulose são as baixas densidades cerca de $1,566 \text{ g.cm}^{-3}$, natureza não abrasiva (menor desgaste dos equipamentos envolvidos em seu processamento), caráter não tóxico, biocompatibilidade e biodegradabilidade [64].

Os CNC provêm de fontes naturais renováveis que são abundantes, de custo reduzido, não sendo necessário sua síntese. Suas dimensões nanométricas permitem a produção de filmes nanocompósitos com excelente transmitância de luz visível e são facilmente modificados quimicamente. A estrutura molecular dos nanocristais de celulose possuem uma superfície reativa composta de grupos hidroxila laterais, que facilitam a incorporação de espécies químicas para atingir propriedades de superfície diferentes [2, 58, 65-69].

Entre as desvantagens estão a elevada hidrofilicidade e a baixa estabilidade térmica ($\sim 200^\circ\text{C}$), o que limita a temperatura de processamento junto a algumas matrizes termoplásticas. No entanto, um dos maiores desafios está na minimização das partículas aglomeradas dos CNC, de modo que o nível desejado do reforço das partículas possa ser adicionado ao mesmo tempo, conseguindo uma dispersão uniformemente no interior da matriz dos polímeros [70].

O balanço entre as vantagens e desvantagens dessas nanoestruturas tem sido estudado e comprovam a potencialidade dos nanocristais de celulose na melhoria das propriedades mecânicas de matrizes poliméricas [46].

A estrutura e as propriedades, em particular as dimensões geométricas dos nanocristais de celulose (comprimento e diâmetro), dependem principalmente de dois fatores a biossíntese das microfibrilas de celulose, a qual dependente da fonte de celulose original e do processo de extração dos nanocristais de celulose a partir das microfibrilas de celulose, que inclui todos os pré-tratamentos, desintegração ou processos de desconstrução [57, 58, 68].

Vários métodos para a preparação de nanocristais de celulose têm sido desenvolvidos nos últimos anos, esses incluem tratamentos físicos, como corte ou de alta pressão homogeneizadoras [71], tratamentos químicos, hidrólise ácida, entre outros.

A razão de aspecto dos nanocristais de celulose (comprimento e diâmetro) são um parâmetro crucial que tem uma influência notável sobre a capacidade de reforço da nanopartícula quando incorporada em uma matriz polimérica.

A morfologia e propriedades dos nanocristais de celulose influenciam o seu desempenho como agente de reforço, sendo dependente da fonte original da celulose [2].

Segundo Purkait [72] e colaboradores várias fontes de celulose tem sido utilizadas para gerar nanocristais, mais o uso de resíduos agro-industiais como matéria-prima não se mostra tão comum [72]. Na literatura há poucos trabalhos sobre a extração de nanofibras de celulose a partir da casca da soja e da vagem de soja [73].

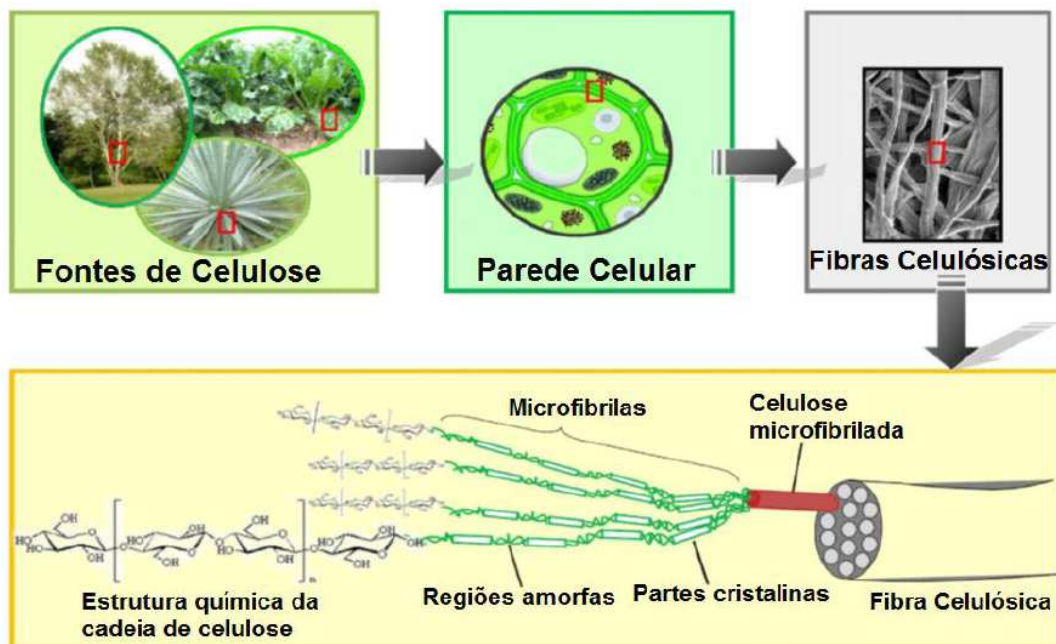
3.5. CELULOSE MICROFIBRILADA

Em 1985 Turbak [74] e colaboradores foram os primeiros a patentear um novo processo para produzir diferentes tipos de celulose, que deram o nome de celulose microfibrilada (MFC) [74].

A celulose microfibrilada, também chamadas de celulose microfibrilar, microfibrilas de celulose ou mais atualmente como celulose nanofibrilada (NFC) [75]. Pode ser apresentada como um material celulósico, de alto volume, degradação moderada e uma área de superfície expandida, com diâmetro variando de 20 a 60 nm e comprimento de alguns micrômetros, sendo obtido através de processo de homogeneização [73].

A fibrila elementar pode ser composta por 36 moléculas de celulose com um diâmetro aproximado de 5 nm. O conjunto de fibrilas elementares está entre 10 a 20 unidades na forma de microfibrilas e têm alguns micrômetros de comprimento. Cada microfibrila pode ser considerada como um fio de cabelo flexível, com cristais de celulose ligados ao longo do eixo das microfibrilas por domínios amorfos desordenados [76] e regiões ordenadas de celulose estabilizadas por uma rede forte e complexa de ligações de hidrogênio [77] e que se assemelha a hastes nanocristalinas, como mostra a Figura 3.9.

Figura 3.9: Fontes de celulose com detalhes das moléculas e da estrutura das fibras de celulose, com ênfase nas celuloses microfibriladas



Fonte: adaptada de LAVOINE, N. et al. Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic. *Carbohydrate Polymers*, v. 90, p. 735-764, jun 2012 [62]

Ao contrário dos nanocristais de celulose, as microfibrilas de celulose exibem áreas tanto amorfas como cristalinas, pois são nanopartículas longas, flexíveis e apresentam uma estrutura na forma de rede [78, 79].

Atualmente existe uma grande variedade de métodos para a produção de celulose microfibrilada (MFC), são conhecidos por métodos de desagregação ou desfibrilamento mecânico [80]. A desagregação ou desfibrilamento consiste no desdobramento do feixe das fibras em fibras menores (reduzidas) [81]. Os tratamentos mecânicos mais utilizados são o homogeneizador de alta pressão [82, 83, 73], moinho coloidal, microfluidizador [84], moagem criogênica [62], electrospeining [85] e ultrassom [86, 87].

O moinho coloidal consiste em um equipamento que utiliza o princípio de moagem ultrafina para produzir a celulose microfibrilada. O moinho consiste na degradação da estrutura da parede celular, devido ao cisalhamento gerado pelas forças dos discos de moagem. O material é passado entre o disco de moagem estática e um disco móvel [88]. Para a obtenção da celulose microfibrilada no processo de moagem as fibras de celulose podem degradar, diminuindo o seu comprimento, isso faz com que o reforço e as propriedades físicas da celulose microfibrilada sejam afetadas [43].

Iwamoto, Nakagaito e Yano [43] produziram a celulose microfibrilada (MFC) a partir polpa de fibras de *Pinus radiata* utilizando um moinho coloidal. Neste trabalho foi observado a influência de múltiplos passes pelo moedor coloidal sobre a morfologia MFC. De um a três passes, a maioria das fibras passou de tamanho 34 submicrométrico a escala nanométrica e, na quinta passagem a maioria das fibras apresentaram dimensões nanométricas. Com o aumento do número de passes, não foram observadas alterações significativas na morfologia da fibra.

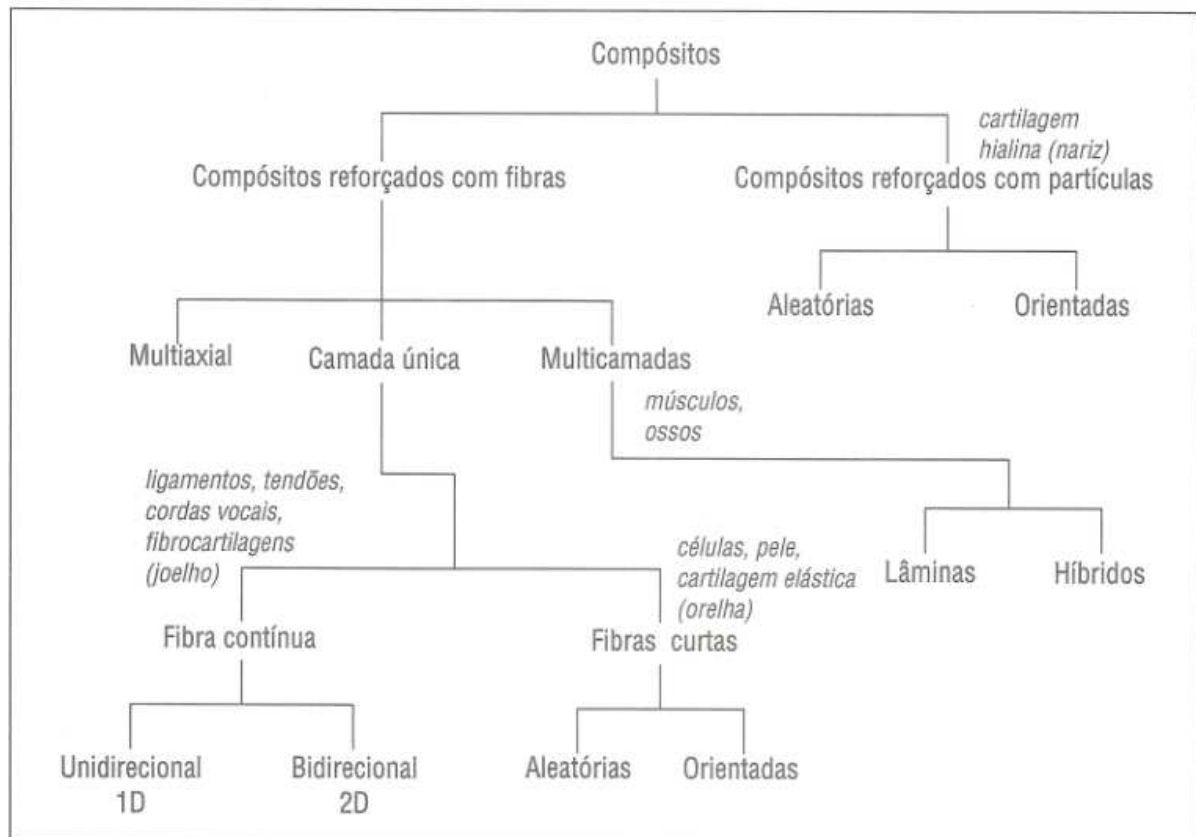
Nakagaito e Yano [89] produziram celulose microfibrilada, que consiste na formação mecânica de polpa fibrilada, composta de microfibras e nanofibrilas constituindo assim, uma ampla rede de ligações, expondo o potencial de uso como reforço em materiais compósitos. A celulose possui uma superfície lisa, com 30-50 μm de diâmetro, e após o tratamento mecânico as nanofibrilas apresentaram um diâmetro menor a 100 nm [89].

3.6. COMPÓSITOS

Os compósitos representam materiais conjugados formado por pelo menos duas fases ou dois componentes, podendo ser uma fase polimérica (matriz polimérica) e a outra fase de reforço, como na forma de fibras.

A Figura 3.10 apresenta a classificação dos compósitos segundo características geométricas e do reforço.

Figura 3.10: Classificação hierárquica de compósitos sintéticos e naturais



Autor: NETO, F. L; PARDINI, L. C., Compósitos estruturais Ciências e Tecnológica. Edgard BlucherLtda, Rio de Janeiro, 2012, p.4 [90]

Os compósitos quando reforçados com partículas, estas podem ser grandes ou por dispersão, quando ocorre por meio de fibras podem ser contínuas ou descontínuas (alinhados ou desalinhados) e, como reforço estrutural podem ser laminados ou em painéis de sanduíche [90].

O componente estrutural pode ser um material inorgânico ou orgânico, de forma regular ou irregular, fibroso (tecido ou não-tecido) ou pulverulento (esférico ou cristalino), com fragmentos achatados (como flocos) ou como fibras muito curtas, de dimensões quase moleculares e de material monocristalino (“whisker”). Os materiais estruturais devem apresentar resistência, rigidez e maleabilidade que, normalmente, se encontram nas fibras. O seu papel tem como objetivo suportar as cargas máximas e impedir que as deformações ultrapassem limites aceitáveis [91].

As propriedades mecânicas dos compósitos são afetadas por duas fases: a matriz que possui um módulo de elasticidade menor e em geral sendo capaz de um grande alongamento tipicamente constituída de um material plástico, e não quebradiço. A fase estrutural, geralmente possui módulo de elasticidade maior e

elevada resistência mecânica, isso pode ser representado por um material fibroso [91].

Em relação à massa específica (densidade), os compósitos revelam propriedades mecânicas que podem ultrapassar consideravelmente às dos metais. A combinação de excelentes propriedades mecânicas e a leveza estrutural tornam os compósitos materiais interessantes para aplicações [91].

Entre os principais desafios na tecnologia que envolve os materiais compósitos está à obtenção de uma adequada interface reforço/matriz. Os métodos mais estudados são os que envolvem interações químicas pela adição de agentes compatibilizante, a modificação da fibra ou a modificação da matriz [92].

O interesse crescente em compósitos está relacionado a vários fatores como o custo reduzido, a biodegradabilidade dessas matérias-primas e das boas propriedades mecânicas que eles conferem aos compósitos [91].

Duas tendências notáveis ao longo da última década vêm sendo a utilização de fibras naturais e nanocompósitos. As fibras naturais fornecem melhor desempenho a um custo reduzido, as densidades mais baixas, e a abrasão reduzida em equipamentos de processamento do que se consegue com as fibras sintéticas. Além destes aspectos os compósitos reforçados com fibras naturais podem simplificar o descarte no final da vida útil de seus produtos [93].

As pesquisas com *whiskers* de celulose (com dimensões de 30-50 nm em seção transversal com comprimentos de 100 nm a várias centenas de nanômetros) têm revelado um comportamento promissor para formar compósitos com plásticos sintéticos e naturais [94].

Segundo Sgriccia e Hawley [95] as fibras naturais apresentam diversas propriedades específicas, como por exemplo, a resistência de impacto, a flexibilidade, a rigidez e o módulo elástico [95]. Shalwan e Yousif [96] que a utilização dessas fibras juntamente com materiais poliméricos se torna benéfico por causa da sua disponibilidade, capacidade de renovação e grau de eficiência favorável em termos de resistência/peso [96].

3.6.1 NANOCOMPÓSITOS

Os nanocompósitos, assim como os compósitos tradicionais, são definidos como materiais formulados pela combinação de dois ou mais constituintes diferindo

em forma e/ou composição química e que sejam essencialmente imiscíveis. Estes componentes devem juntos oferecer propriedades sinérgicas diferenciadas de apenas um aditivo, ou seja, propriedades melhores que as de seus componentes individuais [20]. Segundo Assis et al. [97], o prefixo “nano” está relacionado a uma escala de medida em que um nanômetro representa um milionésimo do milímetro [97].

Os nanocompósitos diferem dos compósitos convencionais por possuírem a fase dispersa, com pelo menos uma das suas dimensões, em escala nanométrica [98]. De acordo com Le Corre et al. [99], nanocompósitos são materiais constituídos por dois tipos de componentes a matriz cujo papel esta em apoiar e proteger os materiais de reforço, e o reforço estes com dimensões nanométricos [99].

Os nanocompósitos se distinguem dos compósitos convencionais não apenas pelo fato das partículas terem dimensões nanométricas, mas pelas suas propriedades em serem determinadas por essas dimensões nanométricas [100].

Os nanocompósitos são obtidos pela incorporação física de nanopartículas de celulose em matrizes poliméricas, e suas propriedades dependem dos compósitos, dos nanocristais de celulose, da matriz polimérica e da interação entre ambos [100].

Nanocompósitos podem ser formados pela combinação de diferentes materiais do tipo inorgânico-inorgânico ou orgânico-inorgânico ou inorgânico-orgânico [101]. Desta forma, os particulados nanométricos com área superficial específica elevada, podem interagir de forma mais efetiva com a fase contínua dos compósitos, o que potencializa os efeitos das interações favoráveis nos nanocompósitos, em comparação aos compósitos cujos componentes possuem dimensões micrométricas.

Os nanocompósitos poliméricos podem ser considerados como uma nova classe de compósitos e caracterizados por conter pequenas quantidades, em geral abaixo de 5 % em massa de nanopartículas de reforço [102]. No qual ao menos uma das dimensões das partículas dispersas se encontra na escala nanométrica. São distinguidos três tipos de nanocompósitos dependendo do tipo de nanomaterial, ou seja, de quantas dimensões se encontram na escala nanométrica como:

- Quando as três dimensões são nanométricas se tem as nanopartículas isodimensionais, como exemplo as nanopartículas de sílica esférica.

- Quando duas dimensões estão na escala nanométricas, sendo a terceira maior, as estruturas são alongadas unidimensionais como os nanotubos de carbono e os *nanowhisker* de celulose.
- O terceiro tipo de nanomaterial se caracteriza por apresentar somente uma dimensão na faixa nanométrica, formando estruturas lamelares. As argilas naturais são exemplos de nanomateriais, com apenas uma dimensão na escala nanométrica [103].

3.8 EXTRUSÃO

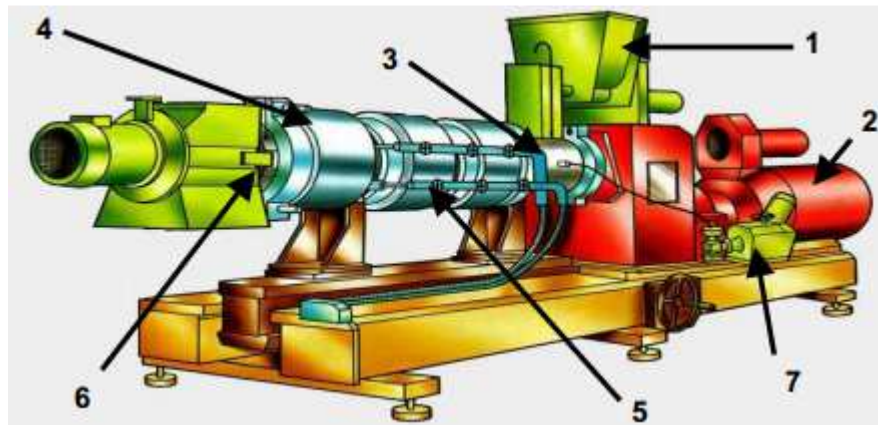
Extrusão pode ser definida como a passagem forçada por uma rosca, de um polímero ou uma massa cerâmica através de orifícios, visando obter uma forma alongada ou filamentos. Na indústria de produção de artefatos plásticos o processo consiste, de forma geral, em bombear um polímero que foi aquecido até tornar uma massa fluída através de uma matriz, produzindo um perfil contínuo [104].

A extrusão se apresenta como um processo básico mais utilizado para converter grãos e pós de resinas poliméricas em filmes, onde essas resinas são transportadas por uma rosca ao longo de um barril aquecido até uma matriz, que se encontra no final deste barril, cuja função está na conformação final do material polimérico. O processo de extrusão serve para produzir filmes, chapas, tubos, entre outros [105].

O processo de extrusão de polímeros envolve vários equipamentos com configurações diferentes, dependendo de sua aplicação. Na indústria de plásticos são comumente utilizadas extrusoras de rosca simples e rosca dupla, onde as de rosca simples apresentam maior empregabilidade. No entanto, quando se necessita promover misturas entre materiais diferentes, como exemplo fibra e polímero, resinas e cargas, se recomenda o uso de extrusoras dupla rosca, pois suas misturas são mais efetivas [105].

A extrusora sendo um equipamento que tem a função de plastificar uma mistura de resinas e de aditivos proporciona à matriz um fluxo constante de material com propriedades homogêneas em termos de composição (sem reticulação ou degradação), de temperatura, de viscosidade, de pressão. Se a extrusora não apresentar um material uniforme à matriz, pode ocorrer um fluxo desigual ao longo da mesma, resultando em variações nas dimensões do produto. A Figura 3.12 ilustra os componentes básicos de uma extrusora convencional.

Figura 3.11: Ilustra os componentes básicos de uma extrusora convencional: (1) Funil de alimentação; (2) motor de aquecimento do parafuso; (3) barril da extrusora; (4) elementos de aquecimento do barril; (5) sistema de resfriamento do barril; (6) matriz da extrusora, (7) bomba de água.

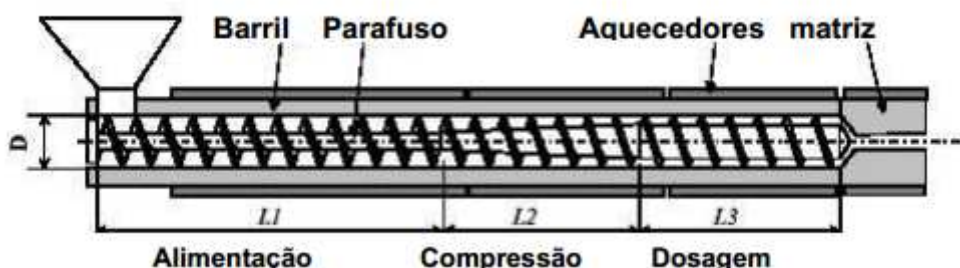


Fonte: LEONARDO DE ALECASTRO VIGNO. Desenvolvimento de modelos simplificados para o Estudo da Extrusão de polímeros. Porto Alegre. 2005 [104]

Os estudos estão voltados para os fenômenos que ocorrem no funil de alimentação, no barril da extrusora, na rosca ou parafuso (situada dentro do barril), nos elementos aquecedores do barril e na matriz [105].

O funil mantém uma quantidade de material a ser extrudado, que por gravidade despeja sobre a superfície superior exposta da rosca, a qual continuamente transporta o material entre os filetes. Dependendo do material a ser processado, a saída do funil pode ser refrigerada. A refrigeração evita que polímeros com temperatura de fusão mais baixa comecem a passar pelo processo de amolecimento, aderindo à parede do funil e formando aglomerado que impeçam o fluxo contínuo de material para a rosca [56] (Figura 3.13).

Figura 3.12: Zonas funcionais da rosca



Fonte: LEONARDO DE ALECASTRO VIGNO. Desenvolvimento de modelos simplificados para o Estudo da Extrusão de polímeros. Porto Alegre. 2005 [106]

A rosca se divide em três zonas, onde a primeira, chamada de alimentação, esta relacionada ao transporte para a zona de compressão. Nesta etapa o processo

e a matéria prima ainda se apresentam na forma de pó, sólido granulado ou peletizado, apresentando dimensões menores. A segunda zona se refere a compressão, também chamada de zona de transição. Nesta zona há um processo de fusão que se dá pela quantidade de calor absorvido pelo material tanto no canhão aquecido como pelo calor gerado no atrito com o mesmo. A terceira zona está relacionada à dosagem, onde a rosca apresenta diâmetro maior e constante, e o polímero está fundido e o volume transportado se mostra constante [104].

Os parâmetros mais importantes no processo de extrusão são a velocidade e o torque da rosca e, também o perfil de temperatura ao longo do canhão (assim como na matriz). Desta forma, o desenho da rosca se torna fundamental e o polímero pode exigir um valor próprio para essa variável do processo. A taxa de compressão pode ser definida pela relação entre o volume do canal na primeira volta completa da rosca na zona de alimentação e a última volta completa antes da saída da rosca na zona de dosagem [107].

O canhão aquecido apresenta diâmetro interno constante e possui paredes com espessura suficiente para suportar pressões altas, acima de 60 Mpa. Isso ocorre devido à composição da rosca, em aço duro e recebe tratamentos especiais anti-corrosão [104,107]. A matriz dá a forma desejada ao polímero que está sendo extrudado [104], possuindo uma abertura no formato da seção transversal do produto final obtido.

A extrusão promove uma operação de conversão do polímero termoplástico em que um material sólido é fundido ou amolecido, forçado através de um orifício e resfriado [108]. Através dessa técnica se torna possível obter compósitos poliméricos sem a utilização de solventes, reduzindo assim o número de etapas, riscos ambientais e custo [109].

O equipamento mais utilizado para o processamento de compósitos termoplásticos (fibra e polímero) vem ser a extrusora, principalmente extrusoras de dupla rosca. Essas duas roscas ficam lado a lado dentro de um barril de furo interno e, normalmente, as roscas estão intercaladas, as roscas podem ambas girar no mesmo sentido (corrotacional) ou em sentido oposto (contra – rotacional). A extrusora de dupla rosca possui vantagens em relação à de rosca simples, como, ação de mistura mais intensa que na extrusora de rosca simples, flexibilidade na configuração da geometria da rosca, dosagem de material em diferentes pontos da extrusora, controle preciso da dosagem através de alimentadores. A ação de mistura

pode ser mais eficiente no caso das roscas corrotacionais que nas contra-rotacionais, devido à alternância maior de fluxo de uma rosca para a outra. Também uma quantia maior do polímero pode ser exposta às paredes aquecidas do barril em função do polímero fundido contornar todo o canal da rosca de um lado para depois alternar da mesma forma no canal da rosca adjacente a um passo adiante, fornecendo assim maior aquecimento térmico que no caso da extrusora de rosca simples [110].

O uso de extrusoras de dupla rosca apresenta uma série de vantagens, como a boa transferência de calor, qualidade da mistura, maior capacidade de fusão, controle de temperatura do material dentro da extrusora e capacidade de devolatilização. As extrusoras dupla rosca podem ainda ser modulares, e nas com geometrias modulares se utiliza além dos elementos que trabalham no sentido de transportar positivamente o material, também elementos de passo-reverso que freiam o fluxo e, também elementos malaxadores especiais de mistura que controlam a fusão e a mistura [110].

4 MATERIAL E MÉTODOS

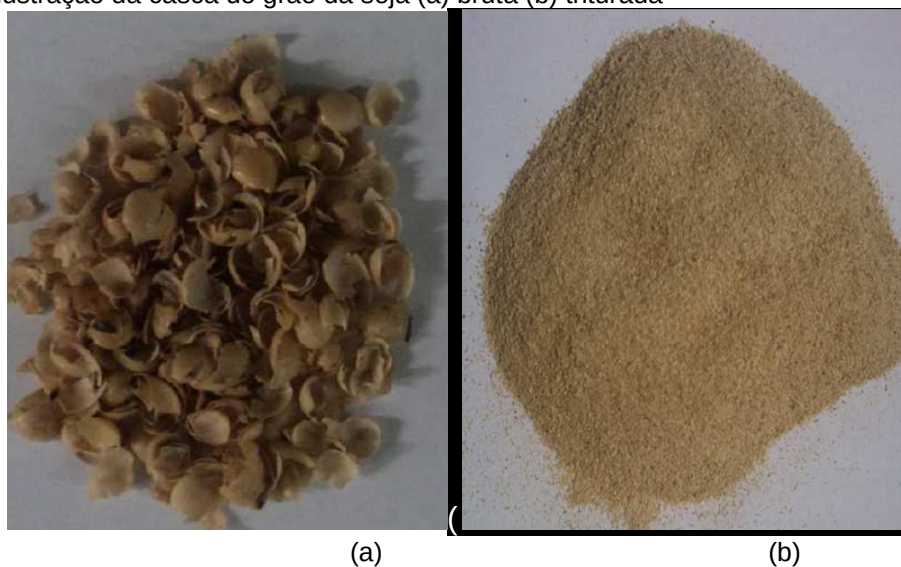
4.1 MATERIAIS

Para compor a matriz foi utilizado o homopolímero polipropileno, grade H301, doado pela (Braskem), com índice de fluidez (MFI) de 10 g/10 min (ASTM 1238, 230 ° C, 2,16 kg). A casca de soja (*Glycinemax*) foi doada pela indústria PALAGRO, localizada no município de Palmeira (Paraná).

4.2 Processamento da casca de soja

A casca de soja foi seca em estufa com circulação de ar (Marconi-modelo MA 035) por 24 horas a 34°C $\pm$ 1°C e triturada em moinho (Marconi - modelo MA 340), para aumentar a razão de aspecto e permitir maior superfície de contato para os tratamentos posteriores (Figura 4.1).

Figura 4.1: Ilustração da casca do grão da soja (a) bruta (b) triturada



Fonte: a autora

4.3 Obtenção da Celulose Microfibrilada

Foi utilizada casca de soja triturada e medido sua umidade inicial em balança de infra-vermelho (Marke – modelo id50). Na seqüência, foi pesado 45g de casca de soja triturada, adicionado 1L de água destilada e homogeneizado em liquidificador (modelo – Warning) por 1 minuto.

A solução homogeneizada foi colocada em um moinho microprocessador (Super Masscolloider Masudo Sangyo) (Figura 4.2), submetida a rotação de 1500rpm , e esse procedimento foi realizado 20 vezes.

Após, a amostra em suspensão coloidal foi colocada em ultrassom Unique (Modelo Ultra Cleaner/450) por 15 minutos, para a desagregação das moléculas e obtenção das dimensões nanométricas.

Na sequência a amostra foi congelada em ultrafreezer (Liotop – UFR30) por 24 horas em temperatura de $-50^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. A amostra congelada foi seca em liofilizador (Liotop – L101) a -56°C , 215 Vca e 66 μHg por 96 horas (Figura 4.3)

Figura 4.2 : Obtenção da Celulose Microfibrilada da casca de soja em microprocessador



Fonte: a autora

Figura 4.3: Celulose Microfibrilada obtida após o processo de liofilização



Fonte: a autora

4.4 Preparação dos nanocompósitos

As celulosas microfibriladas da casca de soja foram misturadas ao polipropileno via extrusão, em extrusora dupla rosca (Werner & Pfleiderer – modelo

ZSK30) (Figura 4.4), com cinco zonas de aquecimento, sendo quatro zonas do cilindro e uma no cabeçote, possuindo um sistema de rosca/ cilindro segmentado e alimentadores/dosadores gravimétricos acoplados ao longo do cilindro.

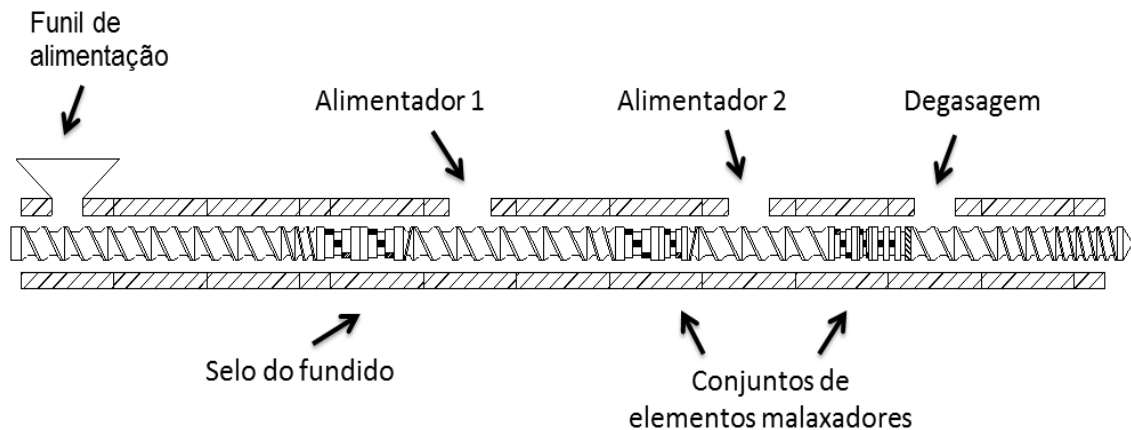
Figura 4.4: Extrusora dupla rosca (Werner &Pfleiderer - modelo ZSK30)



Fonte: a autora

O perfil de temperaturas utilizado foi de 200 °C para as 5 zonas, com uma taxa de alimentação de 10 Kg/h. A rotação da rosca foi igual a 70 rpm e o perfil de rosca utilizado para realização do processo de extrusão foi representado na Figura 4.5.

Figura 4.5 – Principais partes e configuração do perfil dos elementos de rosca utilizados



Fonte: a autora

Na Figura 4.5 se observa os elementos de rosca utilizados para obter a configuração final da rosca, com um elemento de alimentação PKR 10, seis elementos de condução 42/42, um elemento de condução 28/14, um elemento de condução 28/28, dois elementos de malaxagem KB 45/5/42, um elemento de passo reverso 20/10 LH, quatro elementos de condução 42/42, um elemento de condução 28/28, um elemento de malaxagem KB 45/5/42, um elemento de malaxagem KB 45/5/28, um elemento de passo reverso 20/10 LH, três elementos de condução 42/42, um elemento de malaxagem KB 45/5/28, um elemento de malaxagem KB 45/5/14, um elemento de malaxagem KB 90/5/28, uma turbina T, dois elementos de condução 42/42, dois elementos de condução 28/28, três elementos de condução 20/20.

Os primeiros elementos malaxadores (selo do fundido) foram colocados com a finalidade de garantir que a partir daquele ponto o material estivesse totalmente fundido, no final foram colocados um conjunto com mais 2 elementos malaxadores, os quais tinham por função possibilitar uma melhor mistura, homogênea e com melhor dispersão das partículas na matriz polimérica. A celulose microfibrilada foi introduzida no alimentador 2, para que sua degradação fosse menor.

Foram preparadas quatro amostras com diferentes composições, sendo 1, 3 e 5% com celulose microfibrilada da casca de soja e uma sem, ou seja, somente de polipropileno.

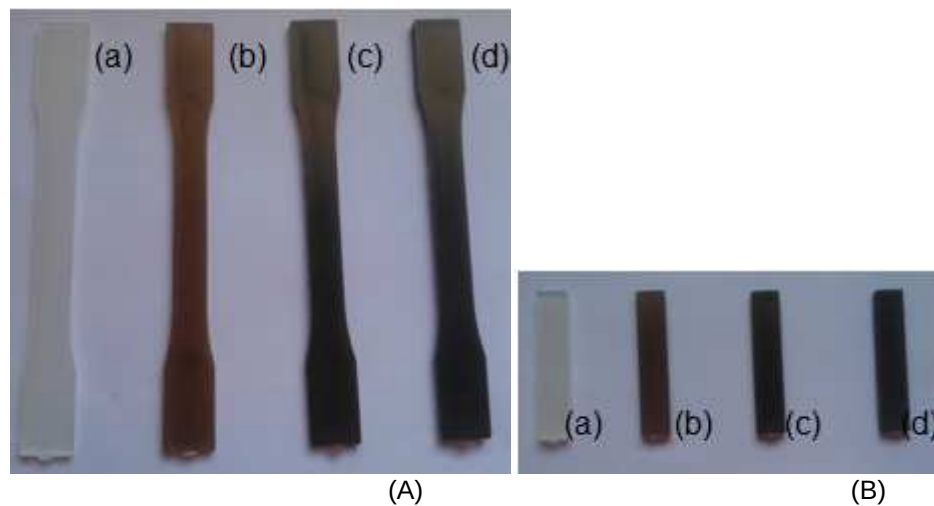
4.5 Preparação das amostras

4.5.1 Moldagem por Injeção

Os corpos de prova para o ensaio de impacto e tração foram injetados em injetora (Boy 55 M), em temperaturas de 190, 200, 200 e 210 °C, na primeira, segunda, terceira e quarta zona, respectivamente (Figura 4.6 A e B).

A figuras 4.6 ilustra os corpos de prova obtidos, onde A) são os corpos de prova para análise de tração, e B) os corpos de prova para análise de impacto.

Figura 4.6: Corpos de prova para análise de tração (A) e impacto (B).



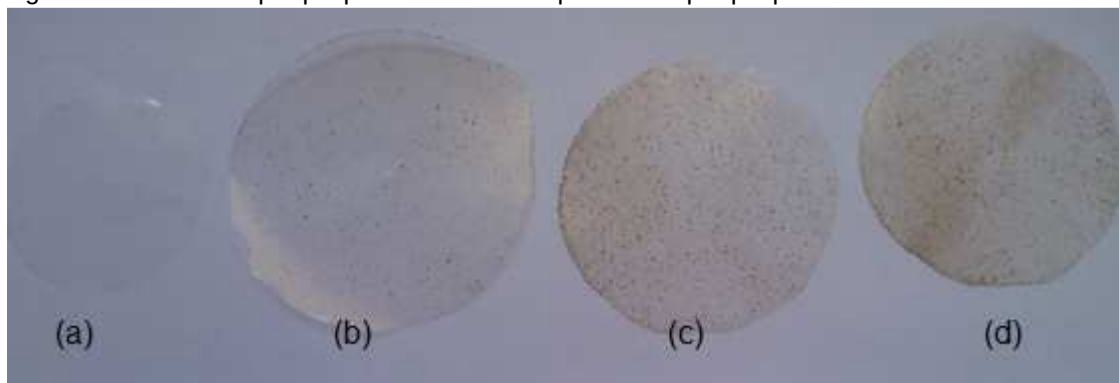
Fonte: a autora

Nota: Análise de tração e impacto: a) corpo de prova com polipropileno 100%; b) corpo de prova com 1% de celulose microfibrilada; c) corpo de prova com 3% de celulose microfibrilada; d) corpo de prova com 5% de celulose microfibrilada;

4.5.2 Prensagem à quente

Para as análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia de Força Atômica (MFA) e Difração de Raios X (DRX) foram preparados filmes poliméricos por prensagem à quente. Os filmes poliméricos foram aquecidos a temperatura de 190 °C $\pm$ 1°C e mantidos por 1 minuto, em seguida foram prensados com 2Kgf por 30 segundos (Figura 4.7).

Figura 4.7: Filmes de polipropileno e nanocompósitos de polipropileno e celulose microfibrilada



Fonte: a autora

Nota: (a) nanocompósitos com 1%, (b) nanocompósitos com 3%, (c) nanocompósitos com 5%, (d) de celulose microfibrilada

4.7 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE POLIPROPILENO E NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO E CELULOSE MICROFIBRILADA

4.6.1 Tamanho das Partículas pelo Potencial Zeta

A presença de cargas superficiais foi verificada pelo potencial zeta (Malverne Zetasizer – modelo nano ZS90), as alíquotas das suspensões aquosas foram coletadas após a ultrassonificação. Após o processo de ultrassom, a suspensão ficou homogênea. Entretanto, com o tempo de repouso, as partículas maiores foram decantando, facilitando assim a análise. A celulose microfibrilada foi diluída e mantida em repouso por 24 horas.

4.6.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com os corpos de prova preparados pela injetora, foi realizado a criofratura (para analisar a parte interior da amostra). Para a realização do procedimento de criofratura, as amostras foram cortadas com um tamanho de 3 mm em comprimento, se mantendo a largura e espessura em 13 e 3,2 mm, respectivamente. Em seguida, as amostras foram imersas em nitrogênio líquido por 10 minutos, e então, com o auxílio de pinças foram fraturadas ao meio.

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada em equipamento SSX – 550 (Shimadzu), onde os corpos de prova foram fixados no porta amostra e recobertos com ouro (ouro 24 K/ ouro paládio), com a finalidade de aumentar a condutividade da superfície de análise e possibilitar a análise com elétrons secundários.

4.6.6 Microscopia de Força Atômica (MFA)

Com os filmes preparados pela prensagem à quente, foi realizado as análises de microscopia de força atômica que foram realizadas em equipamento (Shimadzu – modelo SPM – 9600).

4.6.4 Raios X (DRX)

Com os filmes preparados pela prensagem à quente as análises de difração de Raios X, foram realizadas em equipamento da (Rigaku - modelo Ultima IV), com velocidade 1º/min, passo de 0,02, varrendo a faixa de 2θ de 5 a 50º.

4.6.5 Análise Reológica

Os módulos de armazenamento (G'), de perda (G'') e a viscosidade complexa (η^*) foram avaliados em função da frequência angular de oscilação (ω , entre 0,01 e 100 rad/s) em um reômetro de tensão controlada da TA Instruments (AR G2), onde foi utilizado geometria de placas paralelas, com diâmetro de placas de 25mm, distância entre placas de 1mm, a 190°C, sob atmosfera inerte de nitrogênio. Todos os ensaios foram realizados aplicando uma porcentagem de deformação dentro do regime viscoelástico linear (0,5%). Essa análise foi realizada na Universidade Federal de São Carlos, pelo departamento de Engenharia de Materiais.

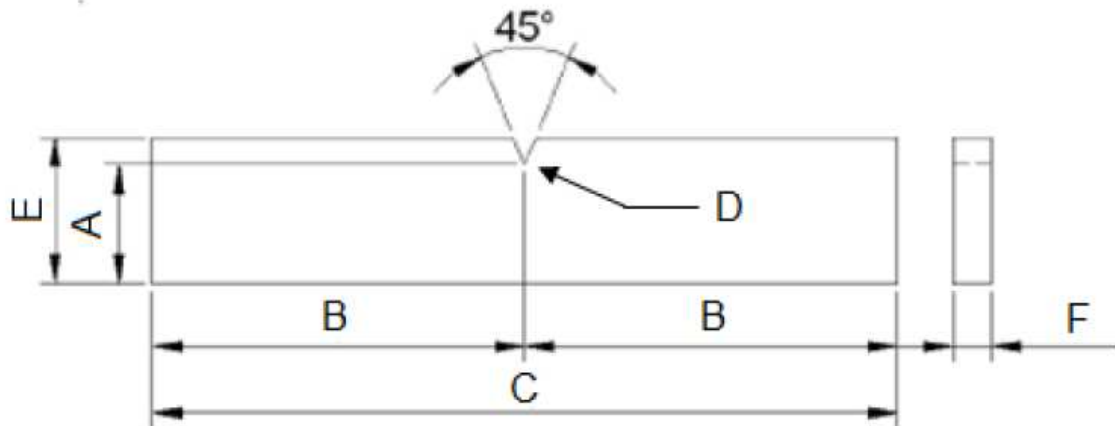
4.6.6 Termogravimetria (TGA)

A estabilidade térmica dos nanocompósitos foi inferida a partir das análises realizadas em equipamento de análise termogravimétrica da (TA Instruments - modelo SDT 2960), com taxa de aquecimento de 10°C/min, a partir de 20°C $\pm$ 1°C até 600°C.

4.6.7 Ensaios Mecânicos de Impacto

Com os corpos de prova preparados pela injetora nas dimensões mostradas na Figura 4.8, ensaios de impacto foram realizados em uma máquina Ceast, em temperatura ambiente ($\pm$ 25° C), com pendulo de 1J, conforme a norma ASTM D-256. Esse ensaio foi realizado com 10 amostras por composição.

Figura 4.8: Corpo de prova para ensaio de impacto Izod (dimensões em mm).



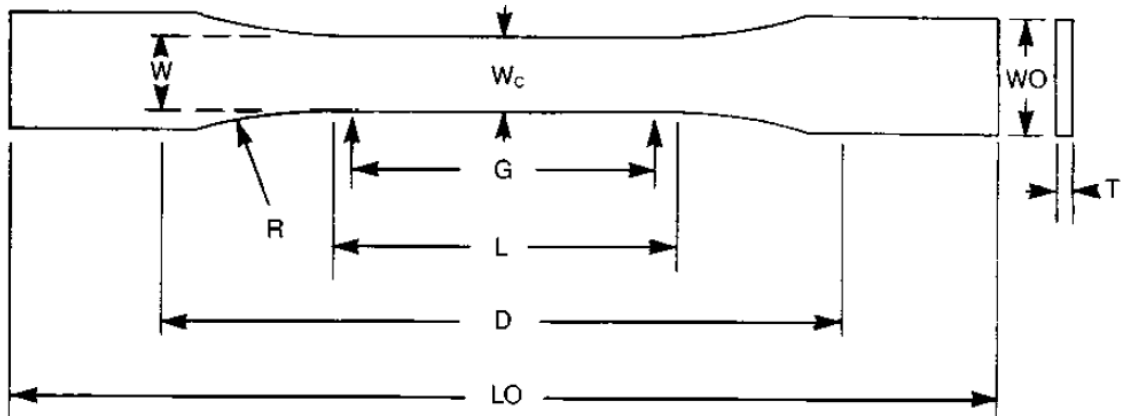
Cota	Dimensões em (mm)
A – largura até o entalhe	$10,16 \pm 0,05$
B – meio comprimento	$31,8 \pm 1,00$
C – comprimento total	$63,5 \pm 2,00$
D – raio do entalhe	$0,25R \pm 0,05$
E – largura total	$12,70 \pm 0,20$
F – espessura	$4,00 \pm 0,20$

Fonte: Adaptado de AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D 256 – 10 Standard Test Method for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics. West Conshohocken: ASTM, 2003 [111]

4.6.8 Ensaios Mecânicos de Tração

Com os corpos de prova preparados pela injetora nas dimensões mostradas na Figura 4.9, os ensaios de tração foram realizados em uma máquina universal de ensaios mecânicos Shimadzu(modelo AG-I), com célula de carga para 10 kN, velocidade constante de 50 mm/min, a temperatura ambiente, conforme a norma ASTM D 638-03.

Figura 4. 9: Corpo de prova utilizando no ensaio de tração (dimensões em mm)



Cota	Dimensões em (mm)
W – largura da região estreita	$13,00 \pm 0,05$
L – comprimento da região estreita	$57,00 \pm 2,25$
WO – largura total	$19,00 \pm 0,75$
LO – comprimento total	$165,00 \pm 6,50$
G – área útil	$50,00 \pm 2,00$
D – distância entre garras	$115,00 \pm 4,50$
R – raio do filete	$76,00 \pm 3,00$
T – espessura	$3,20 \pm 0,04$

Fonte: Adaptado de AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 638 – 03** *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*. West Conshohocken: ASTM, 2003 [111].

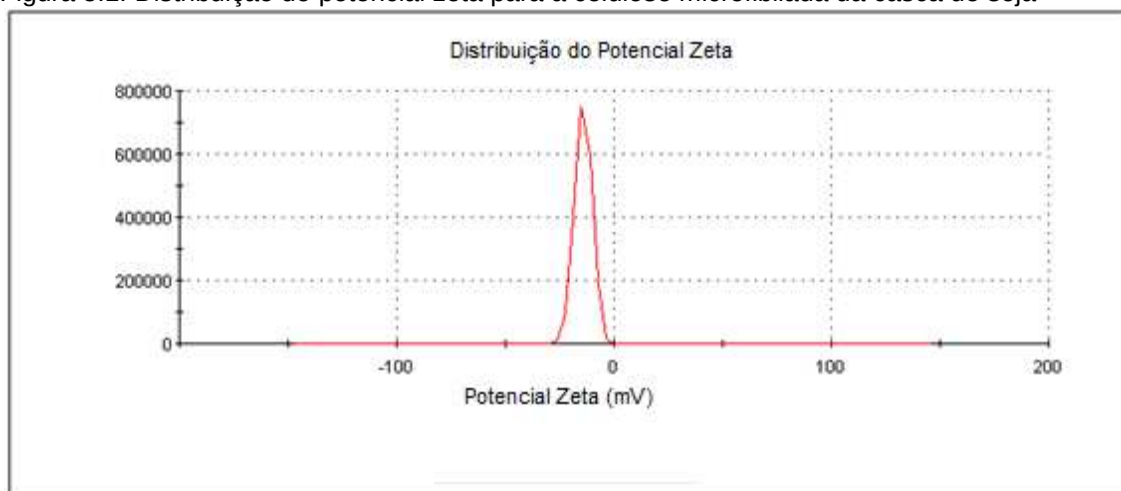
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 POTENCIAL ZETA

O potencial Zeta mede o tamanho da partícula pela incidência de feixes de luz sobre a amostra em solução. O potencial existente entre a superfície das partículas e do líquido de dispersão varia de acordo com a distância a partir da superfície da partícula. O feixe de luz atinge a região do potencial Zeta de cada partícula e dessa forma, se obtém um histograma com a incidência da concentração do tamanho das partículas, onde no eixo das abscissas está o tamanho encontrado e no eixo das coordenadas está a intensidade com que elas aparecem na solução [112].

A figura 5.1 mostra valores de $-14,2 \pm 3,95 \text{ mV}$ para o potencial Zeta, indicando que a solução se mostra aniônica e não está estabilizada, apresentando facilidade para floculação.

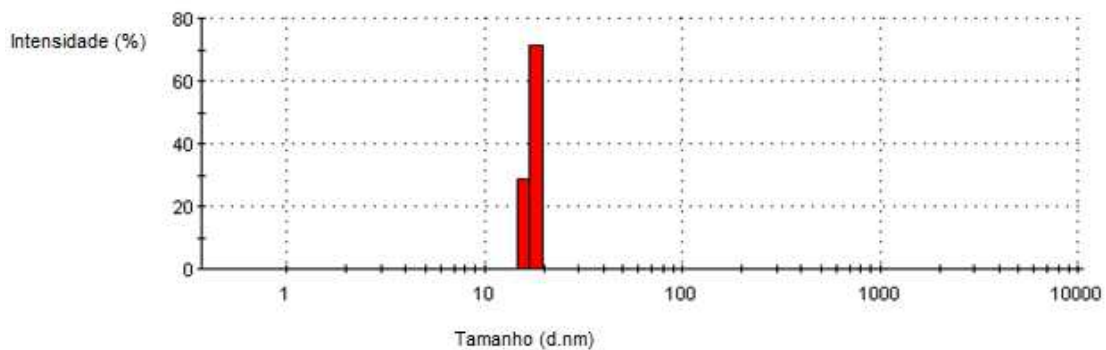
Figura 5.1: Distribuição do potencial zeta para a celulose microfibrilada da casca de soja



Fonte: a autora

As partículas da casca de soja apresentaram escala nanométricas, com pico entre 10nm e 100nm, onde 28,4% apresentaram tamanhos de 15,69 nm e 71,6% com tamanho de 18,17nm (Figura 5.2).

Figura 5.2: Tamanho da distribuição por intensidade



Fonte: a autora

O resultado do potencia zeta está de acordo com o trabalho de Teixeira et al [113] onde realizou estudo com fibras de algodão e extraiu nanofibras, empregando ataque ácido (ácido sulfúrico e clorídrico), encontrando um potencial zeta de $-15,7 \pm 3$, mostrando que as fibras se encontravam aglomeradas [113].

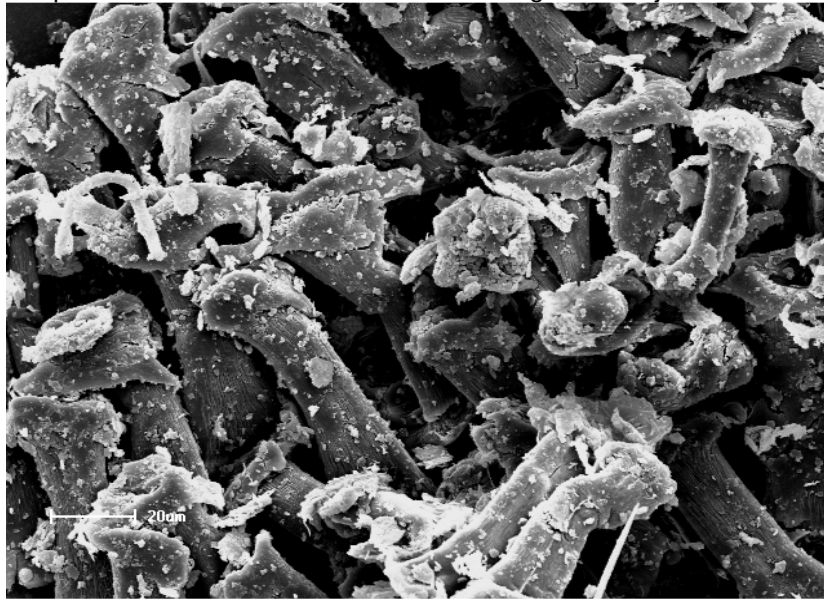
5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) analisa a morfologia, podendo assim comparar a influência da adição de celulose microfibrilada a matriz polimérica [114].

A estrutura da casca de soja (Figura 5.3) apresenta um formato esférico (arredondado) e um tamanho maior comparado com a celulose microfibrilada, que possui aspecto achatado, irregular e de menor espessura (Figura 5.4). Este aspecto mostra que houve alteração morfológica da fibra da casca do grão de soja em relação a celulose microfibrilada produzidas.

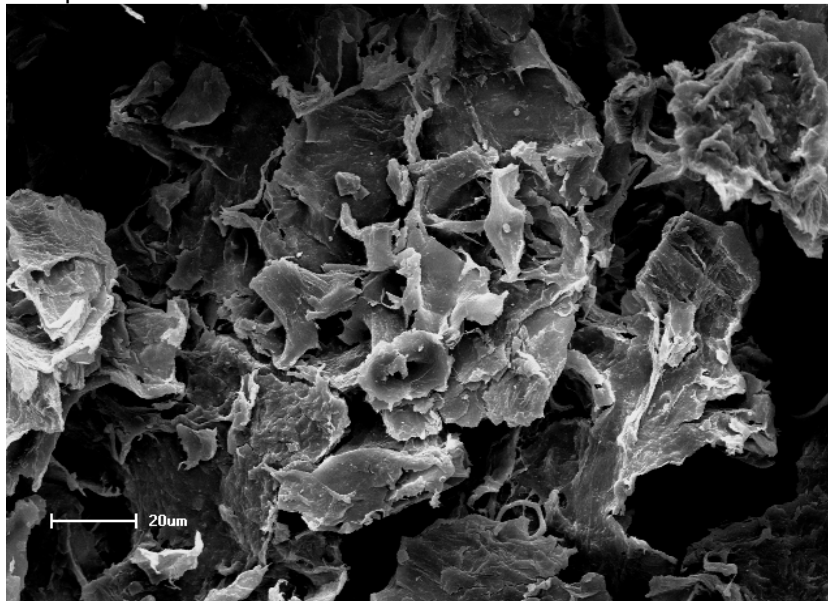
As figuras 5.3 e 5.4 apresentam a morfologia da casca do grão de soja, e a celulose microfibrilada, mostrando as alterações ocorridas.

Figura 5.3: Microscopia eletrônica de varredura da casca do grão de soja



Fonte: a autora

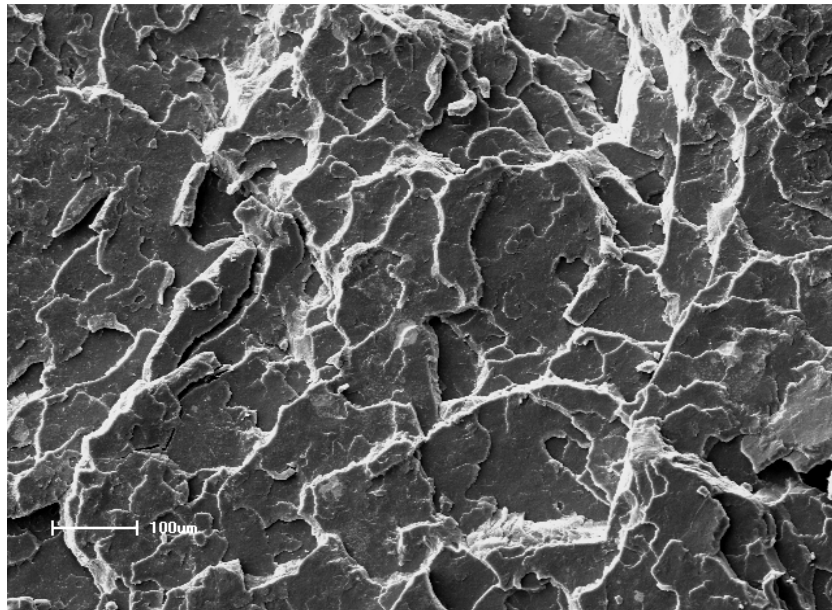
Figura 5.4. Microscopia eletrônica de varredura da celulose microfibrilada da casca do grão de soja



Fonte: a autora

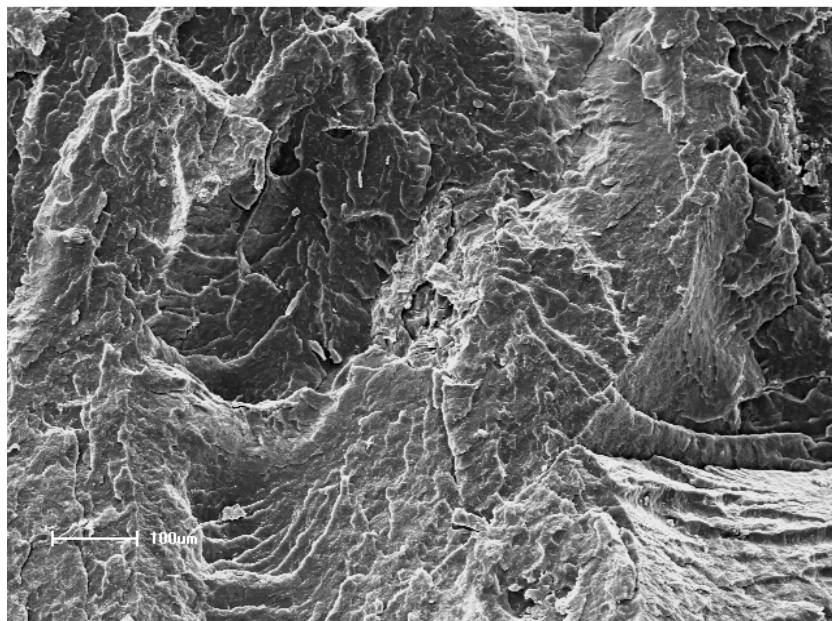
As figuras 5.5 e 5.6 mostram a fratura criogênica da amostra de polipropileno e das celulosas microfibriladas com 1% de celulose microfibrilada, sendo apresentadas em escalas de 100 µm facilitando a comparação morfológica.

Figura 5.5: Imagem obtida na análise de MEV para a amostra de Polipropileno



Fonte: a autora

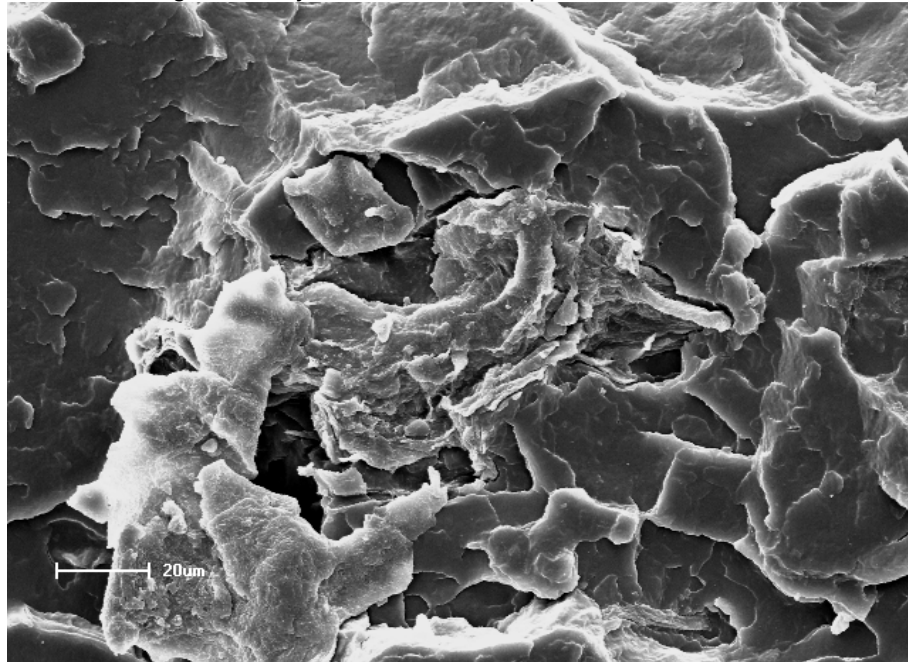
Figura 5.6: Microscopia eletrônica de varredura de nanocompósitos com 1% de celulose microfibrilada da casca do grão de soja.



Fonte: a autora

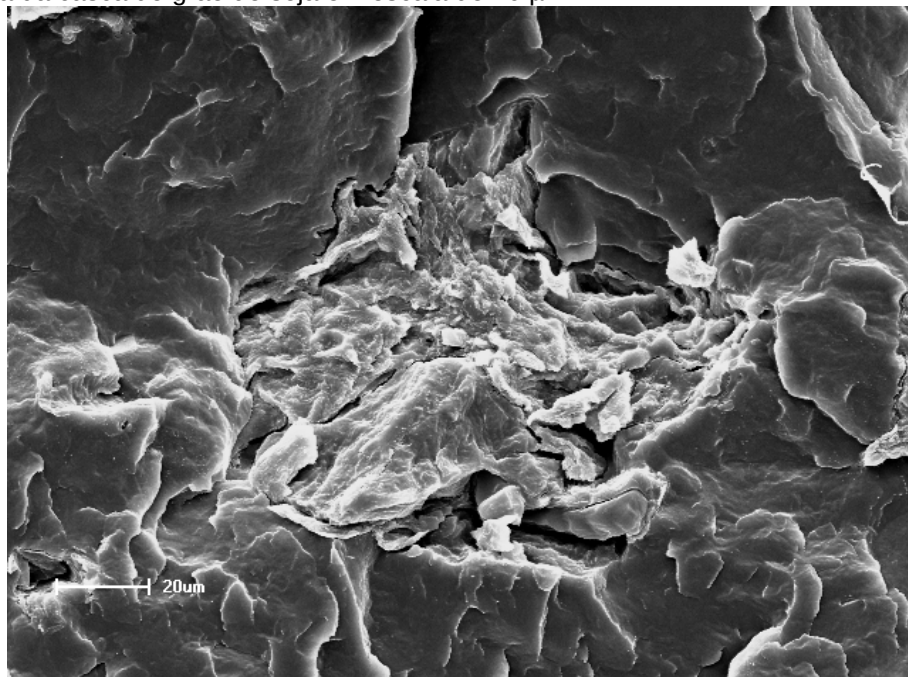
A adição de celulose microfibrilada na matriz de polipropileno mostra que sua morfologia foi alterada. Comparando a figura 5.5 com a figura 5.6 se observa a incorporação da celulose microfibrilada a matriz de polipropileno em 100 µm. Para uma melhor visualização da incorporação da celulose microfibrilada com o polipropileno as figuras 5.7, 5.8 e 5.9 estão em uma escala de 20 µm.

Figura 5.7: Microscopia eletrônica de varredura de nanocompósitos com 1% de celulose microfibrilada da casca do grão de soja em escala de 20 μm .



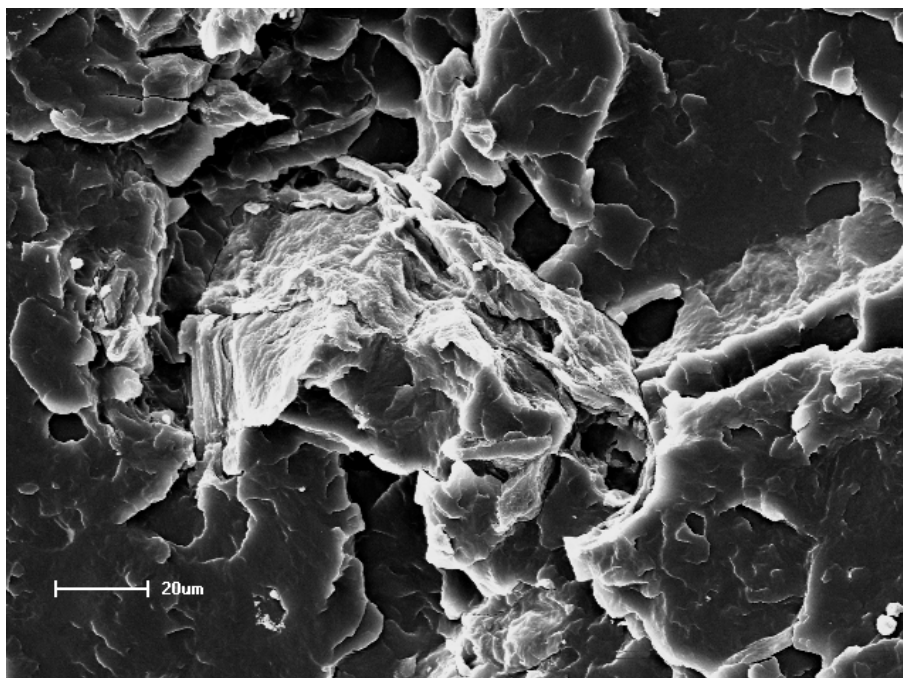
Fonte: a autora

Figura 5.8: Microscopia eletrônica de varredura de nanocompósitos com 3% de celulose microfibrilada da casca do grão de soja em escala de 20 μm



Fonte: a autora

Figura 5.9: Microscopia eletrônica de varredura de nanocompósitos com 5% de celulose microfibrilada da casca do grão de soja em escala de 20 μm



Fonte: a autora

As figuras 5.7 a 5.9 mostram a incorporação da celulose microfibrilada na matriz de polipropileno, devido o processo de extrusão, quando as nanopartículas foram aderidas mecanicamente.

A maior adesão mecânica pode ser observada na figura 5.8, onde se verificam nitidamente a união das nanopartículas, devido suas irregularidades superficiais, resultando numa efetiva incorporação da celulose microfibrilada à matriz polimérica.

A incorporação da celulose microfibrilada a matriz de polipropileno ocorreu por adesão mecânica, pois não empregou nenhum agente compatibilizante na matriz. Sendo a celulose microfibrilada polar e o polipropileno apolar não houve nenhuma interação intermolecular. Por possuir apenas a incorporação mecânica foi possível observar que a celulose microfibrilada ficou aglomerada, ou seja, a dispersão da celulose microfibrilada ao polipropileno não foi efetiva, fazendo com que o material ficasse aglomerado, isso pode ter ocorrido devido à falta de um agente compatibilizante.

Alemdar e Sain [1] utilizaram a técnica de MEV e MFA (microscopia de força atômica) para medir as dimensões da celulose microfibrilada extraída de diversos resíduos agrícolas, os diâmetros da celulose microfibrilada encontrada da palha de trigo e casca de soja foram de 10-80 nm e 20-120 nm, respectivamente, com um

comprimento de 1000 nm, estas dimensões foram maiores do que as celulosas microfibriladas encontradas na madeira [1].

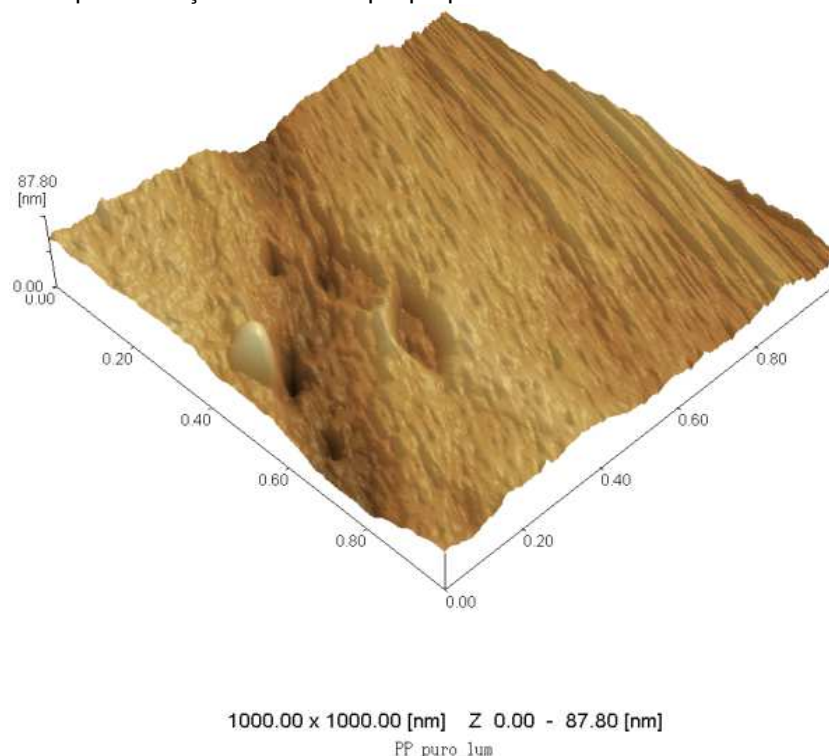
5.3 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

A microscopia de força atômica (MFA) possibilita o estudo das superfícies de amostras com resolução superior ao MEV, propiciando a obtenção de outras informações, como rugosidade, morfologia, características topográficas, entre outras [114].

As figuras 5.10, 5.11, 5.12 e 5.13 foram obtidas a partir da análise de MFA das superfícies dos filmes poliméricos de polipropileno e dos nanocompósitos com 1, 3 e 5% de celulose microfibrilada, sendo apresentada em escalas de 1 μm , com intuito de facilitar a comparação entre as amostras.

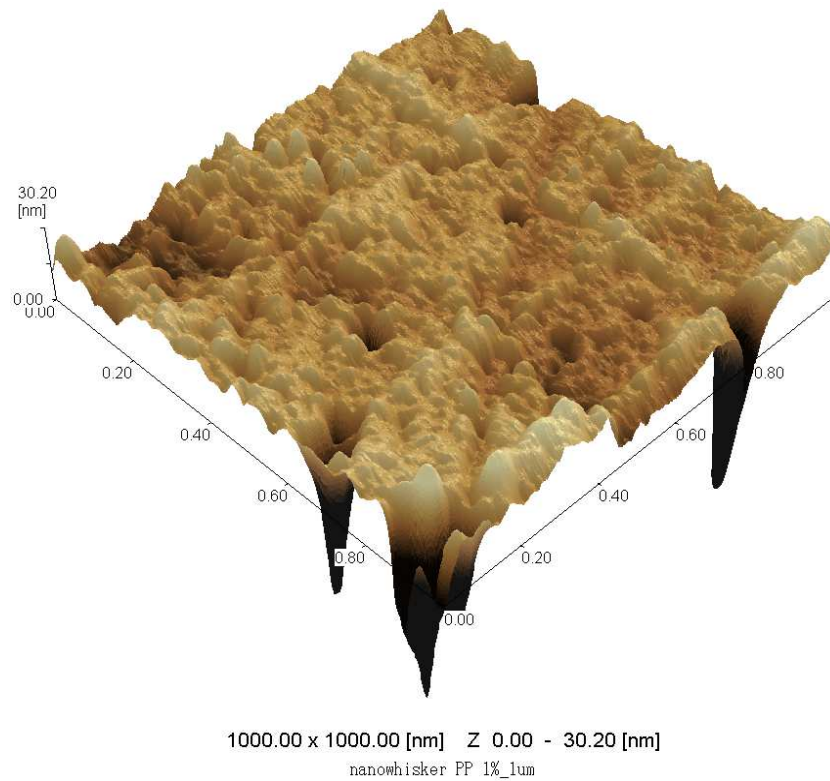
A figura 5.10 mostra uma superfície homogênea, sem variações topográficas, enquanto nas figuras 5.11, 5.12 e 5.13 a superfície se apresenta heterogênea, com tendência elevação dos vales e picos (rugosidade), pelo aumento da concentração da celulose microfibrilada.

Figura 5.10: Microscopia de força atômica em polipropileno



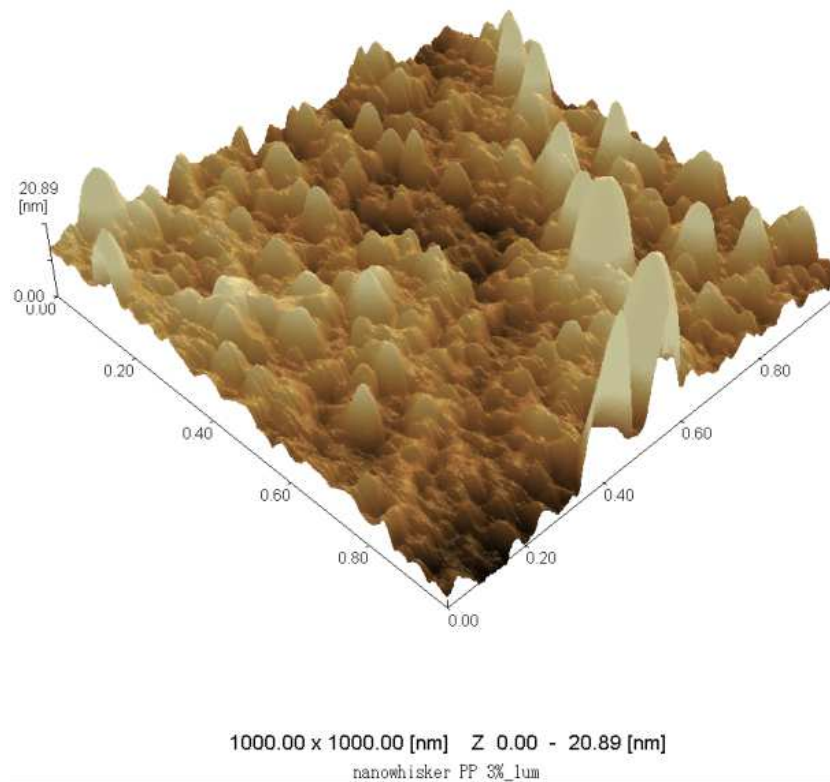
Fonte: a autora

Figura 5.11 : Microscopia de força atômica para a amostra de nanocompósito com 1% de celulose microfibrilada



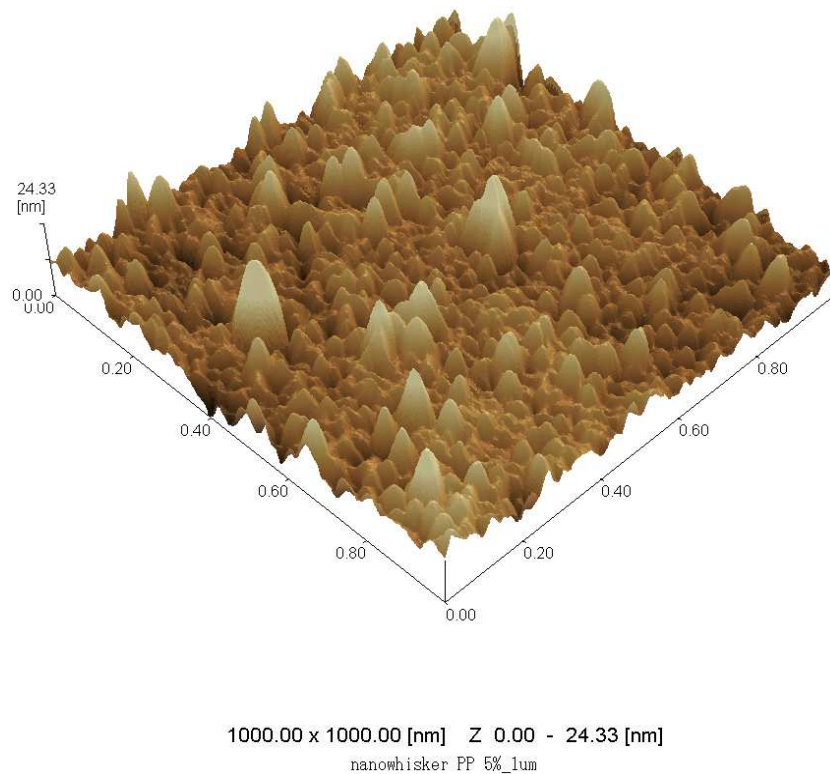
Fonte: a autora

Figura 5.12 : Microscopia de força atômica para a amostra de nanocompósito com 3% de celulose microfibrilada



Fonte: a autora

Figura 5.13 : Microscopia de força atômica para a amostra de nanocompósito com 5% de celulose microfibrilada



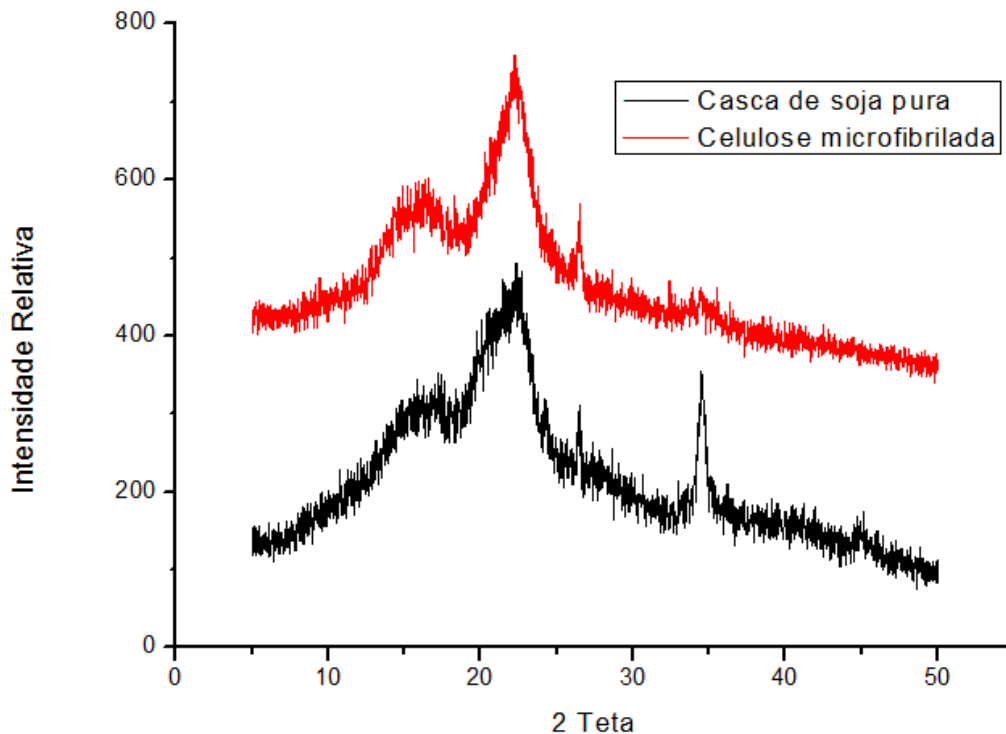
Fonte: a autora

5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A técnica de difração de raios X (DRX) possibilita obter informações sobre a estrutura, morfologia e cristalinidade das amostras [114].

A figura 5.14 apresenta o difratograma da casca de soja bruta, e da celulose microfibrilada.

Figura 5.14: Difratoograma de Raios X da casca de soja e da celulose microfibrilada



Fonte: a autora

Nos difratogramas de raios X das amostras de casca de soja bruta e da celulose microfibrilada, apresentados na Figura 5.14, os picos em 2θ são de 18° , $22,4^\circ$ e $34,5^\circ$ indicando a presença de celulose [115]. Com o tratamento da casca de soja bruta as amostras apresentaram redução da cristalinidade, também verificado pelo método Segal [116] e colaboradores, o qual foi utilizado no estudo de fibras naturais [117-119].

A equação a seguir é utilizada para calcular o índice de cristalinidade [2,120].

$$IC = 1 - \frac{I_1}{I_2}$$

Onde:

IC: Índice de cristalinidade;

I_1 : Intensidade de difração (relacionada a parte amorfa 2θ entre 18 e 19)

I_2 : intensidade de difração (relacionada a parte cristalina 2θ entre 22 e 23)

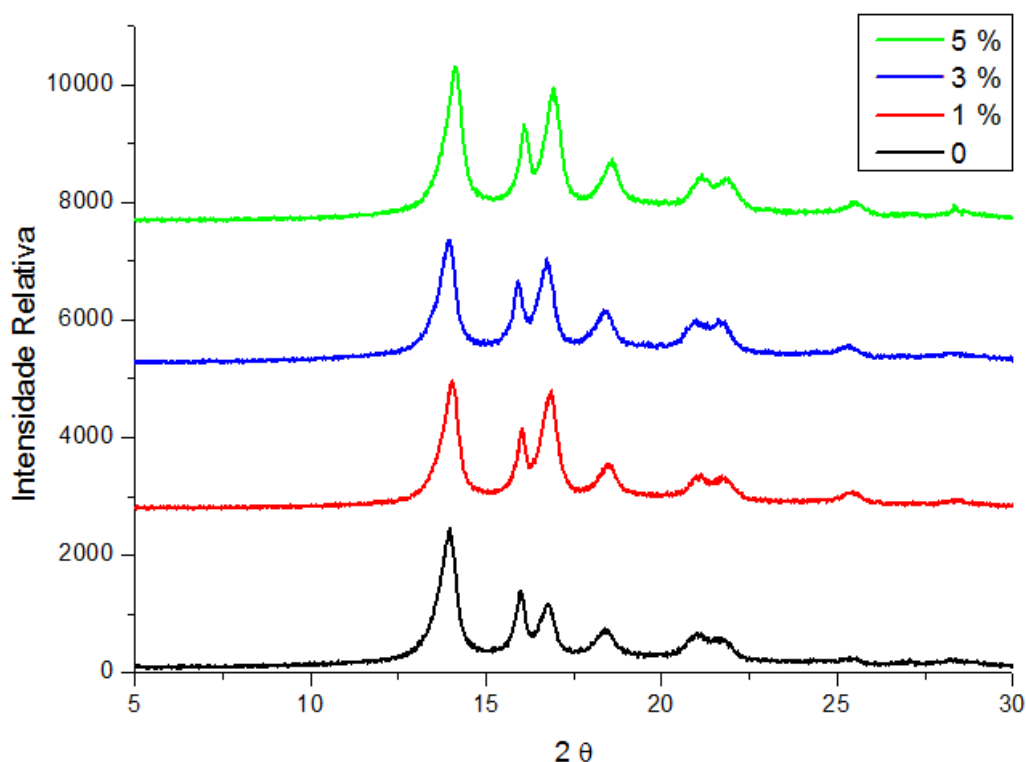
O índice de cristalinidade com os valores de 2θ para $18,3^\circ$ e $22,4^\circ$, foram de 24,6 % para a casca de soja e de 21,9% para a celulose microfibrilada.

O índice de cristalinidade da celulose microfibrilada indica uma estrutura amorfa e menos organizadas em relação a casca de soja pura, comprovado pelo MEV a modificação da estrutura do material.

Na figura 5.15 se observa os picos 2θ da fase α do polipropileno em $13,5^\circ$; $16,3^\circ$; 18° e $21,2^\circ$ e da fase β entre 16° e 17° [121]. No entanto, não foi possível observar alterações significativas na estrutura cristalina da matriz de polipropileno com a incorporação da celulose microfibrilada.

A figura 5.15 apresenta o difratograma do polipropileno e dos nanocompósitos obtidos, onde 0 representa o polipropileno puro e 1, 3 e 5% representam os nanocompositos com a quantidade de celulose microfibrilada.

Figura 5.15: Difratograma do polipropileno e dos nanocompósitos



Fonte: a autora

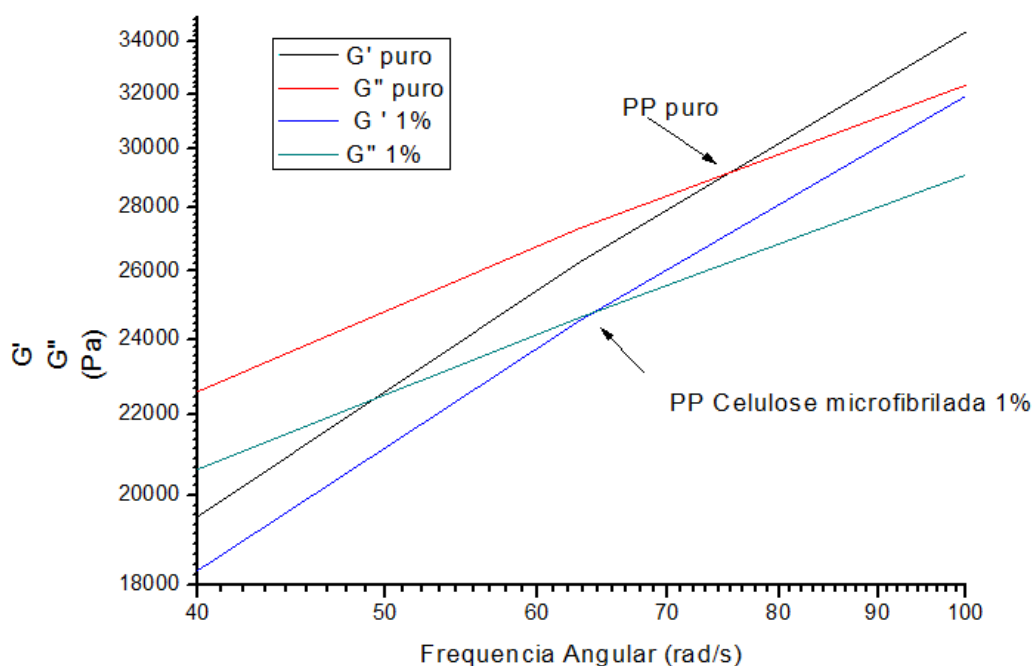
O resultado do DRX para a casca do grão de soja e para a celulose microfibrilada está de acordo com o trabalho de Teixeira et al [113] onde realizou estudo com fibras de algodão e extraiu nanofibras, empregando ataque ácido (ácido sulfúrico e clorídrico), encontrando picos em $2\theta \sim 15^\circ$, 17° , $22,6^\circ$ e $34,5^\circ$ indicando a presença de celulose [113].

5.7 ANÁLISE REOLÓGICA

A caracterização reológica possibilita entender o escoamento e a deformação dos materiais [114, 122]. A aplicação da reologia no estudo de nanocompósitos é recente, alguns artigos referenciam apenas os nanocompósitos com nanoargilas, os quais evidenciam a formação de uma rede percolada. Por isso, há necessidade de maiores estudos sobre os tipos de estruturas e o cruzamento entre G' e G'' para os nanocompósitos com fibras naturais.

No estudo com celulose microfibrilada ocorreu o cruzamento de G' e G'' , isso pode ser atribuído a falta de um agente compatibilizante (Figura 5.16). O estado de cruzamento entre G' e G'' evidencia que não houve formação de uma rede percolada, ou seja, o material não possui uma estrutura esfoliada.

5.16: Curva do módulos de armazenamento e de perda em função da frequência para, o PP puro e para o PP 1% de celulose microfibrilada



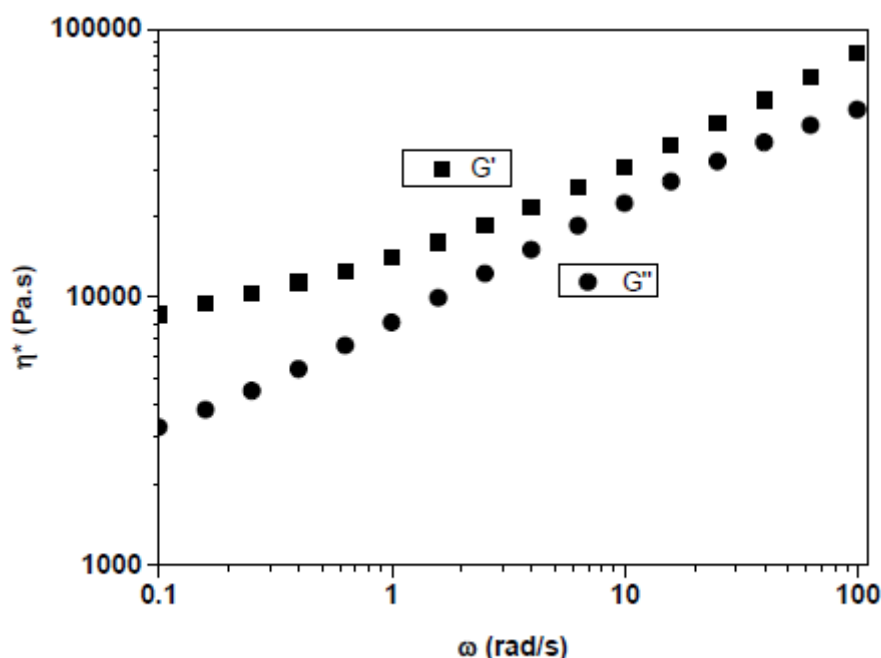
Fonte: a autora

Zhao et al [123] estudaram a caracterização reológica de nanocompósitos de poliestireno e argila. Esse estudo foi realizado para comparar o grau de esfoliação e dispersão, e verificaram que quando se obtêm uma quantidade de nanoargila bem dispersa e esfoliada na matriz polimérica ocorre o limite necessário para a formação de uma rede tridimensional percolada. Além disso, que o comportamento de G' alterou, de modo que sua inclinação tendeu a zero. Na sequência ocorreu também

um duplo cruzamento entre as curvas de G' . Obtendo a formação da rede percolada, a curva de G' passou a ser maior que a de G'' , por isso o nanocompósito passa a ter um comportamento mais elástico, semelhante ao de um sólido. Sendo denominado de pseudosólido. Portanto, o número de partículas por volume quanto o grau de dispersão da argila na matriz são os fatores principais desta resposta [123].

Silvano et al. [124] realizaram um estudo sobre a degradação de nanocompósitos de polipropileno com argila montmorilonita e observaram o estado de não-cruzamento entre G' e G'' , evidenciando assim a formação de uma estrutura percolada, apresentando um comportamento pseudosólido, (Figura 5.17)[124].

Figura 5.17: Curva do módulos de armazenamento e de perda em função da frequência da amostra com 5% de argila (PP/MMT/MA5%)

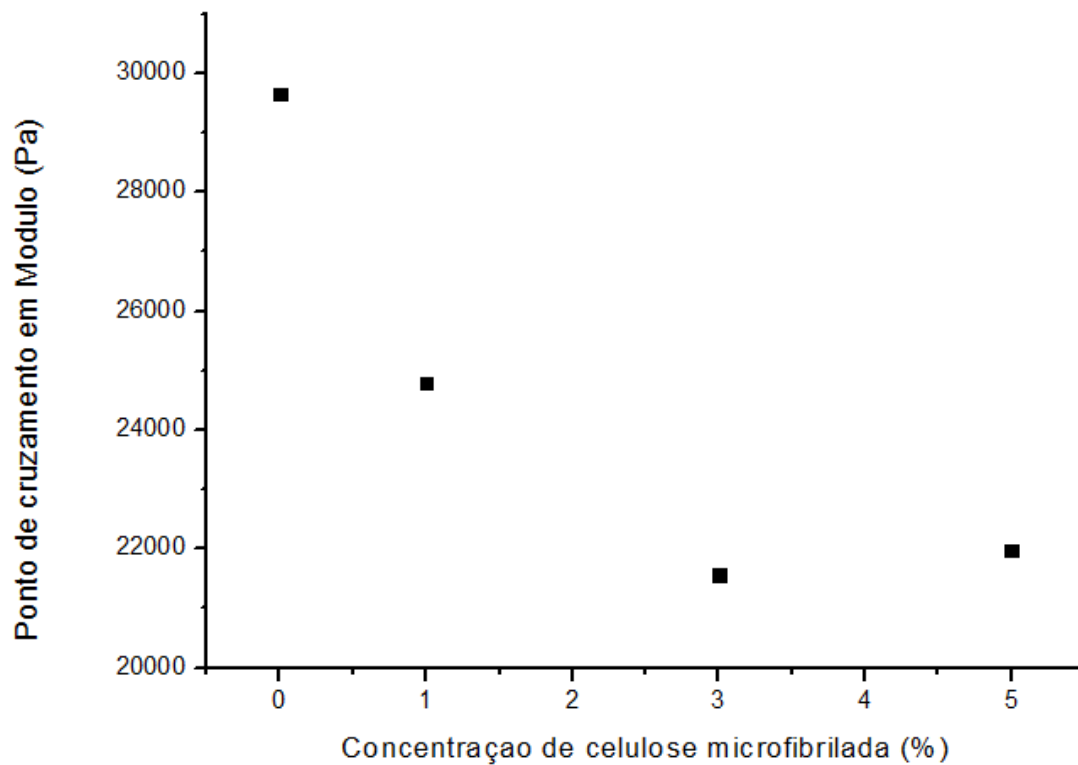


Fonte: SILVANO. R. J, RODRIGUES. A. S, MARINI. J, BRETAS. S. E. R, CANEVAROLO .V, CARVALHO. M. B, PINHEIRO. A .L, Effect of reprocessing and clay concentration on the degradation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites during twin screw extrusion, *Polymer Degradation and Stability*, 98 , P 801,808 805, 2013 [124].

O estado de não-cruzamento entre G' e G'' , em estudos contendo nanoargila (nanocompósitos) [123,124] ocorre e isso comprova a formação de um estrutura percolada.

A figura 5.18 apresenta os valores do ponto de cruzamento em módulo em função da concentração para o polipropileno puro e os nanocompósitos com 1, 3 e 5% de celulose microfibrilada.

Figura 5.18 : Valores do ponto de cruzamento em módulo em função da concentração de celulose microfibrilada 0,1, 3 e 5%

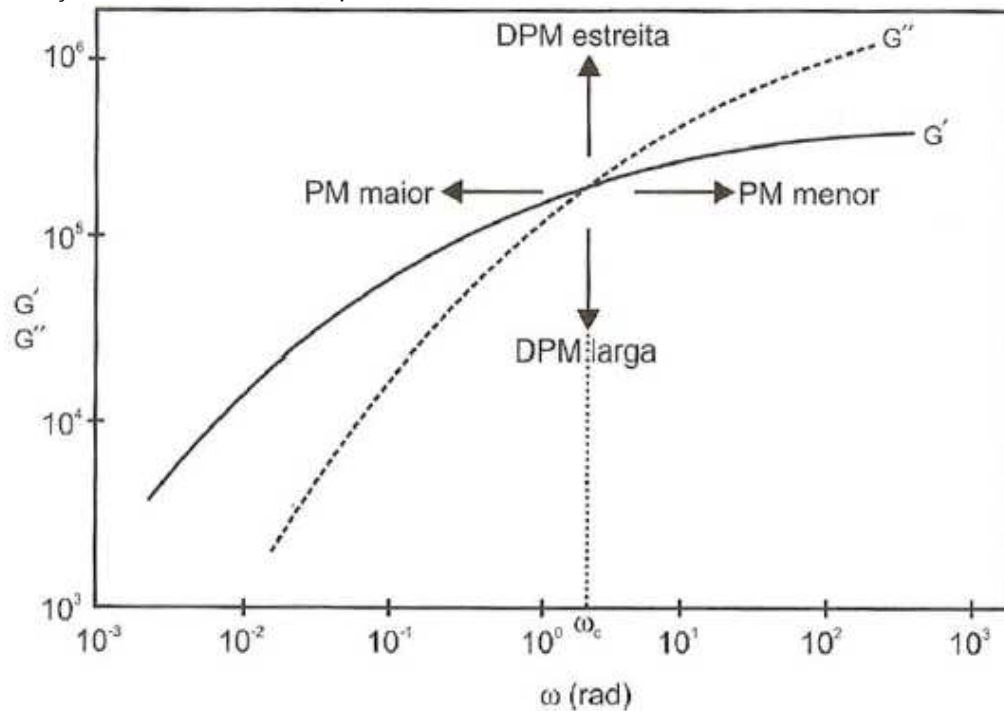


Fonte: a autora

A figura 5.18 mostra os valores do ponto de cruzamento em módulo para o polipropileno puro de 29648 Pa e para os nanocompósitos com 1, 3 e 5 % de celulose microfibrilada iguais a 24786, 21570 e 21977 Pa, respectivamente.

Ao incorporar a celulose microfibrilada foi observado que o ponto de cruzamento em módulo se apresenta menor em relação ao polipropileno puro. Segundo Bretas [122] isso indica que a distribuição da massa molar se torna mais larga, como pode ser verificado na figura 5. 19 [122].

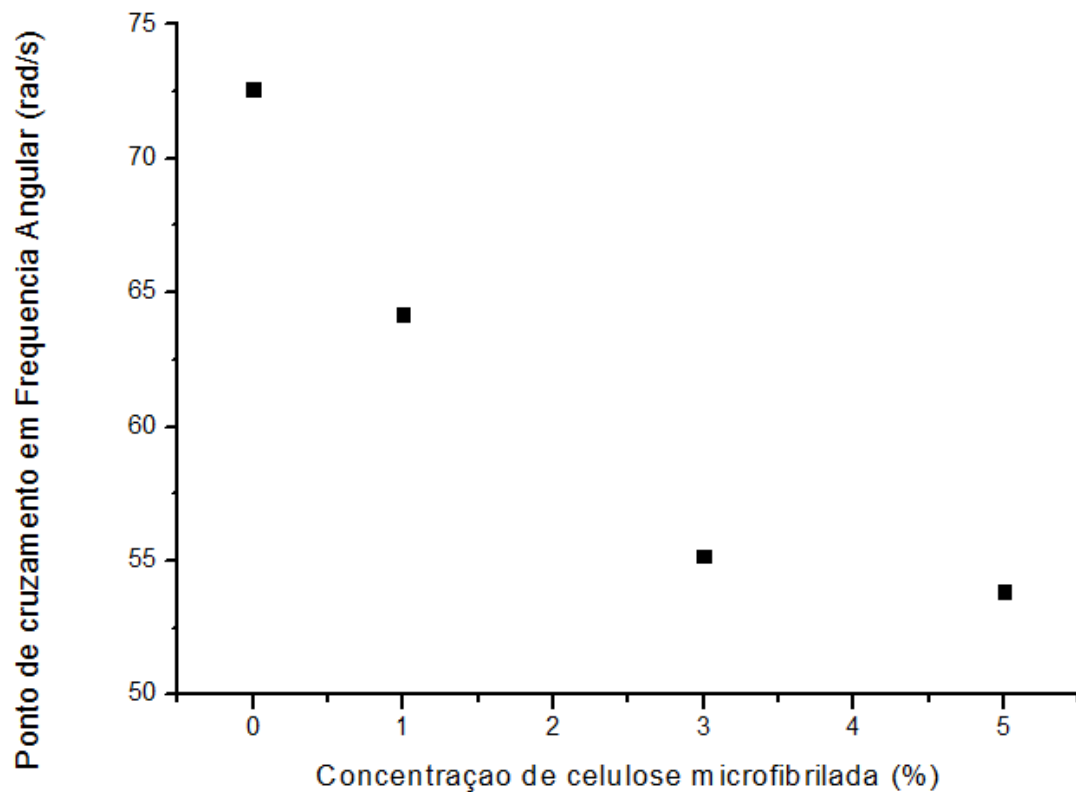
Figura 5.19: Gráfico de frequência versus módulo mostrando a influência de massa molar e distribuição de massa molar no ponto de cruzamento



Fonte: BRETAS, R. E. S.; D.ÁVILA, M. A. **Reologia de polímeros fundidos**, 2ª ed., São Carlos: EdUFSCar, 2005.[122]

A figura 5.20 mostra os valores do ponto de cruzamento em frequência angular para o polipropileno puro de 72 rad/s e para os nanocompósitos com 1, 3 e 5 % de celulose microfibrilada iguais a 64, 55 e 53 rad/s, respectivamente.

Figura 5.20: Valores do ponto de cruzamento em frequência angular em função da concentração de celulose microfibrilada 0, 1, 3 e 5%

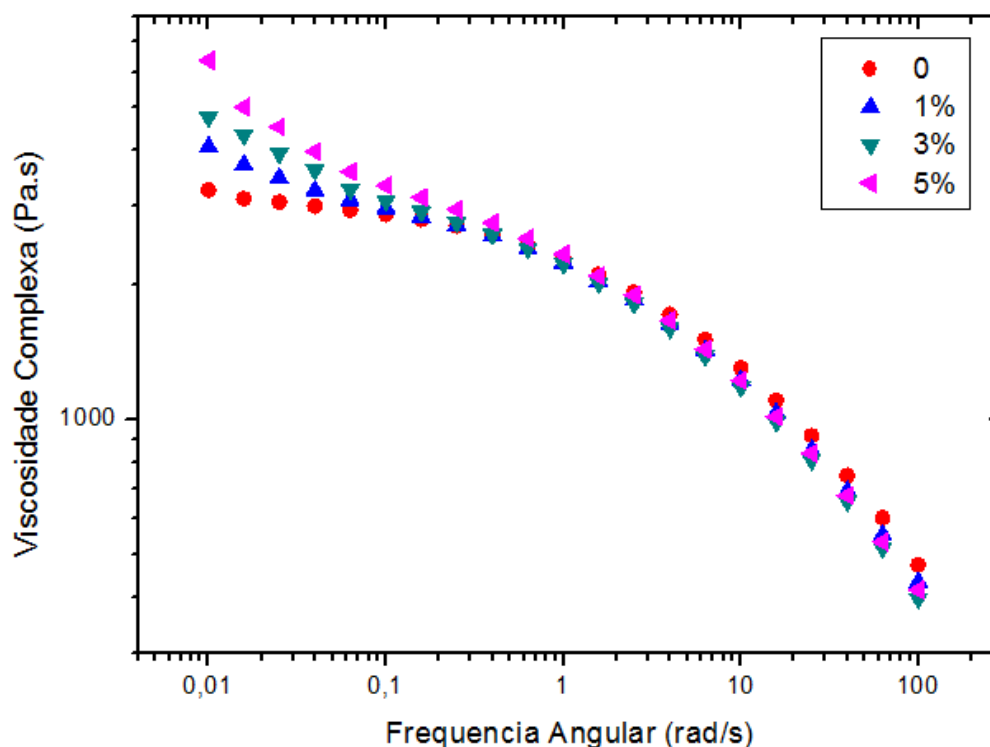


Fonte: a autora

Segundo Bretas [122] a redução apresentada com a incorporação de celulose microfibrilada, nos valores do ponto de cruzamento em Frequência Angular, indica um aumento da massa molar [122] (Figura 5.20).

Na figura 5.21 são apresentados os resultados da curva da viscosidade complexa.

Figura 5.21: Curvas da viscosidade complexa em função da frequência Angular



Fonte: a autora

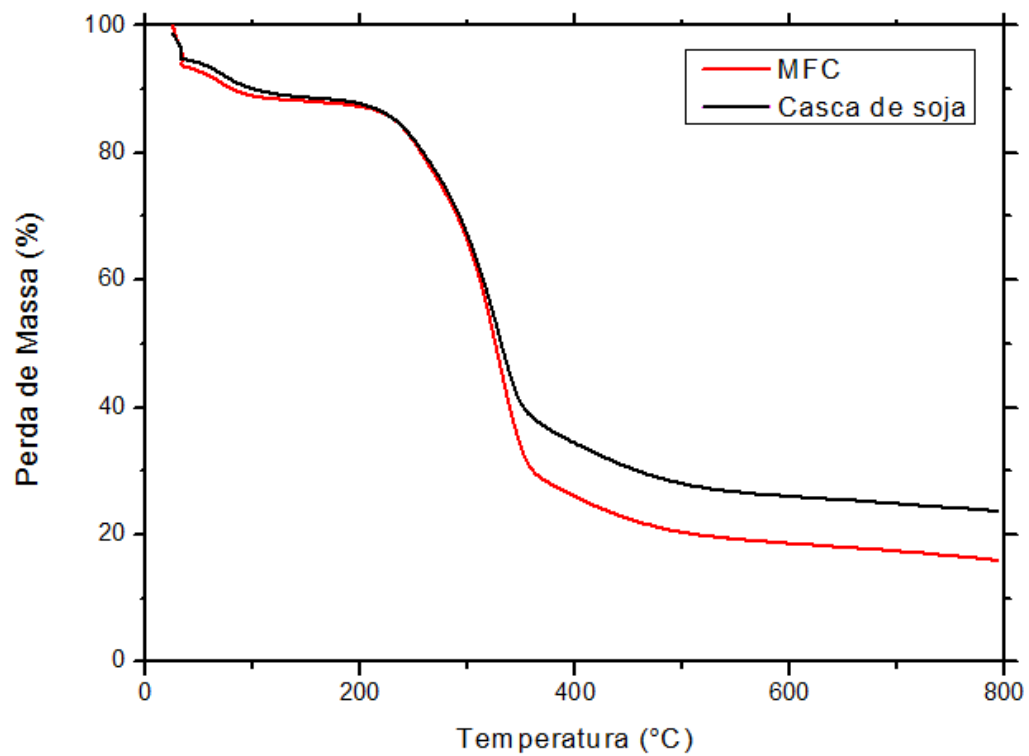
A figura 5.21 não apresenta uma variação significativa na viscosidade complexa para os valores de frequências médias e altas. Entretanto, ocorre uma variação da viscosidade complexa na região de baixas frequências (0,01-0,1). Sendo possível verificar que com o aumento da concentração da celulose microfibrilada existe uma tendência em aumentar os valores da viscosidade complexa. Entretanto, com o aumento da celulose microfibrilada se nota um aumento na viscosidade do platô Newtoniano (η_0).

5.6 TERMOGRAVIMETRIA

A influência da incorporação da celulose microfibrilada ao polipropileno foi avaliada por termogravimetria (TGA), segundo a variação de massa da amostra em função da temperatura [114].

Para efeitos de comparação foi realizado da casca de soja e da celulose microfibrilada (Figura 5.22). Comparativamente não existe diferença significativa nas curvas termogravimetricas, apenas as celulosas microfibriladas apresentaram maior perda de massa em relação a casca de soja.

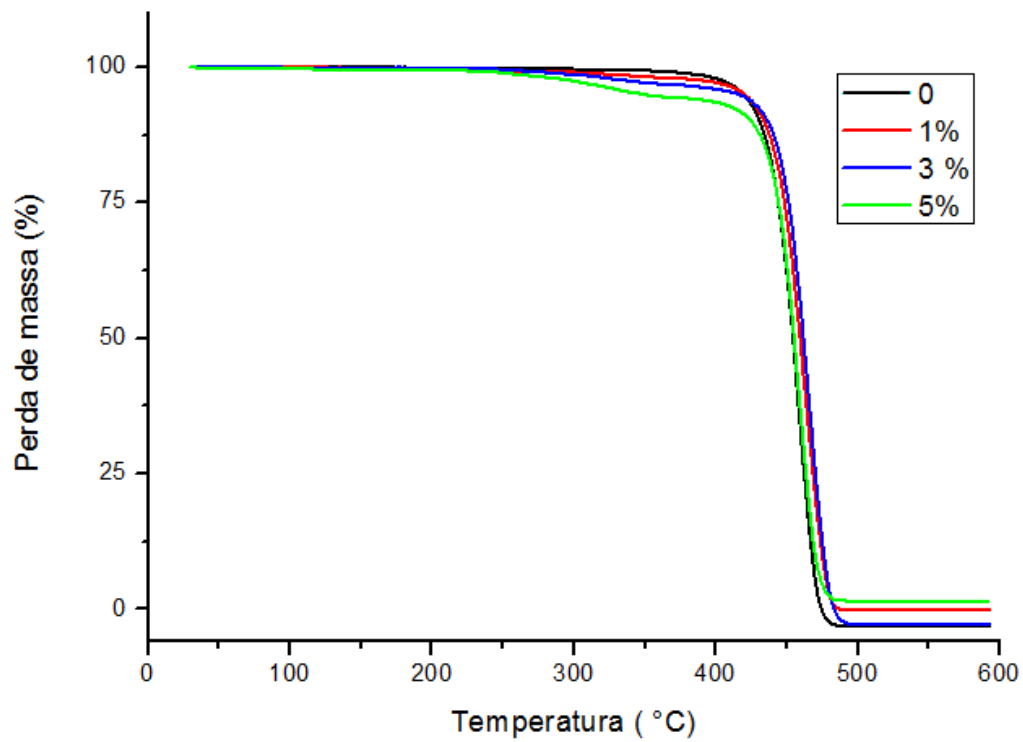
Figura 5.22: Comparação entre as curvas de perda de massa da celulose microfibrilada em relação à casca de soja



Fonte: a autora

A figura 5.23 apresenta as curvas do polipropileno puro e dos nanocompósitos com 1, 3 e 5% de celulose microfibrilada obtidas na análise de TGA.

Figura 5.23: Curvas de Perda de massa em função da Temperatura para o polipropileno puro e os nanocompósitos com 0, 1, 3 e 5% de celulose microfibrilada

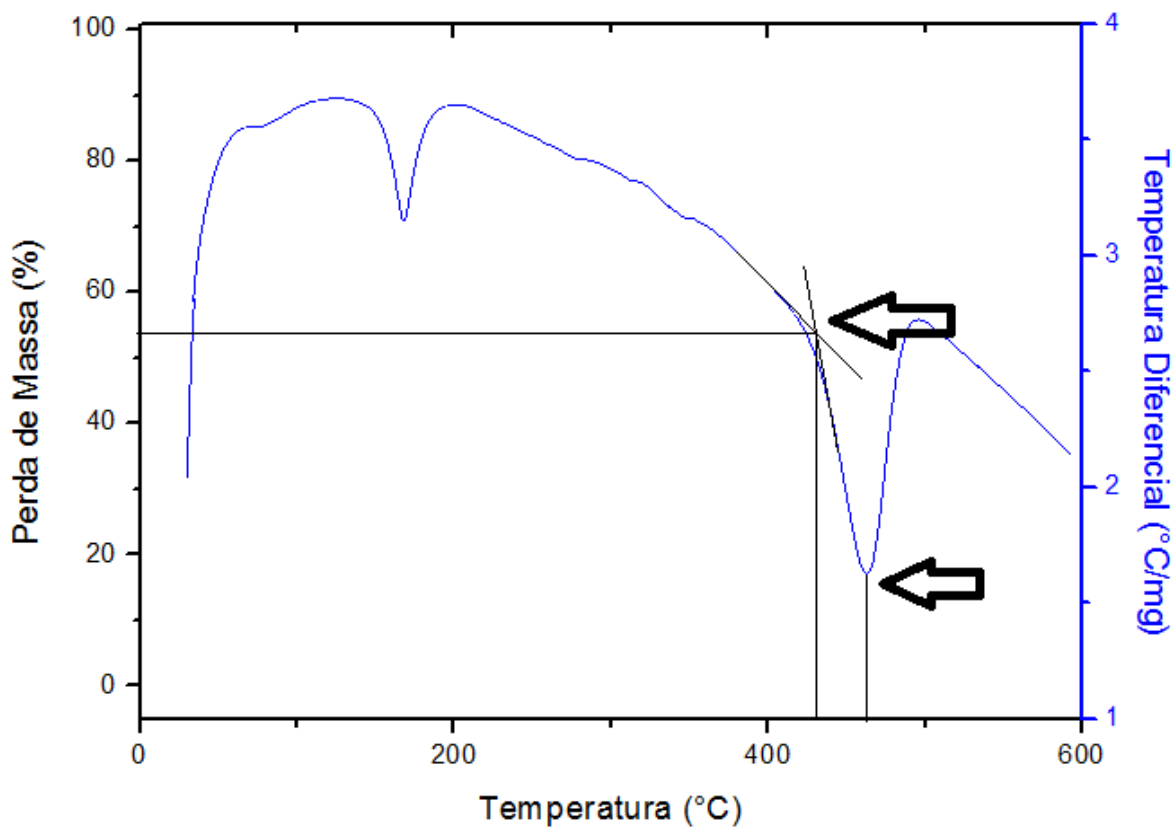


Fonte: a autora

Houve uma variação na estabilidade térmica com a incorporação da celulose microfibrilada (Figura 5.23).

A figura 5.24 ilustra como foi feita a análise da perda de massa para dadas temperaturas, a ilustração é do nanocompósito com 5% de celulose microfibrilada.

Figura 5.24: Análise de perda de massa versus temperatura de nanocompósitos com 5% de celulose microfibrilada



Fonte: a autora

Para analisar a perda de massa foram traçadas duas retas no início do pico da decomposição térmica. No ponto de interseção destas retas foi medida a massa e a temperatura inicial. Em seguida, no ponto do pico máximo foi analisada a temperatura da decomposição térmica. Este procedimento foi realizado para o PP puro, e para os nanocompósitos com 1, 3 e 5% de celulose microfibrilada.

Na Tabela 5.1 são apresentados os valores medidos pelo método descrito anteriormente.

Tabela 5.1: Perda de massa em diferentes concentrações de nanocompósitos e temperaturas

Concentração (%)	Perda de massa na temperatura inicial (%)	Temperatura inicial (°C)	Temperatura pico máximo (°C)
0	63	428	462
1	54	420	462
3	46	428	462
5	54	430	462

Fonte: a autora

Na tabela 5.1, se observa que ocorre uma redução na perda de massa na temperatura inicial ao adicionar a celulose microfibrilada. Além disso, com a adição

de MFC ocorreu um aumento na temperatura inicial, e a temperatura no pico máximo se manteve constante.

Portanto, as celulosas microfibriladas exerceram grande influência no processo de degradação térmica, pois ao adicionar a MFC ao polipropileno ocorre uma perda de massa menor em relação a temperatura, deixando os nanocompositos mais estáveis termicamente.

Segundo Teodoro et al [125] em estudo de fibras de sisal, obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida, as curvas de TGA apresentaram uma perda de massa inicial de 7 a 10% em torno de 50°C, a qual se deve a evaporação da água e, em 280°C corresponde a degradação da celulose e da lignina residual, sendo observado um estreitamento na região de 220 a 360°C indicando a presença da holocelulose [125].

5.7 ENSAIOS MECÂNICOS DE IMPACTO (IZOD)

Os valores da resistência ao impacto em função da concentração de celulose microfibrilada foram obtidas no ensaio de Impacto (IZOD), para o polipropileno puro e para os nanocompósitos com 1, 3 e 5% de celulose microfibrilada (Tabela 5.2).

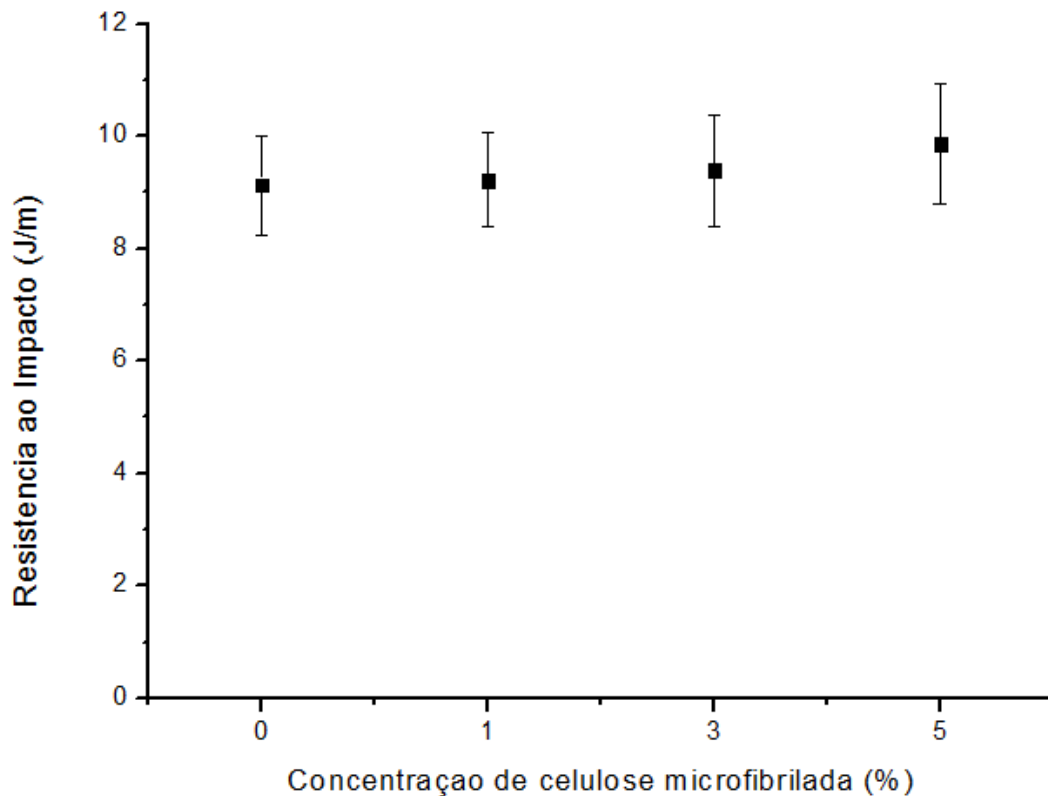
Tabela 5.2: Resistência ao impacto (IZOD) em função da concentração de celulose microfibriladas

Concentração (%)	Resistência ao Impacto (J/m)
0	15,17±1,74
1	15,63±1,49
3	15,66±1,70
5	16,57±2,31

Fonte: a autora

A tabela mostra que não houve uma variação significativa para os valores de resistência ao impacto (IZOD), como observado na Figura 5.25.

Figura 5.25: Valores para a resistência ao impacto em função da concentração de celulose microfibrilada



Fonte: a autora

A incorporação de celulose microfibrilada na matriz de polipropileno promoveu um aumento na resistência ao impacto (IZOD), com maior absorção de energia antes da amostra fraturar, possivelmente devido a adesão mecânica (comprovada pelo MEV, item 5.2) entre a matriz polimérica e as nanopartículas de celulose microfibrilada. A adição de apenas 1, 3 e 5% de celulose microfibrilada promoveu um aumento na resistência ao impacto, apesar da alta variação da barra de desvio padrão, há uma tendência de aumento na resistência ao impacto, sendo um fator significativo. (Figura 5.25) (Tabela 5.2).

Segundo Paiva et al [126] em estudo sobre propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica, houve uma ligeira melhora na resistência ao impacto comparando o PP puro ao P15 (15% de PP-g-AM e 5% argila), mas para o P30 (30% de PP-g-AM e 10% argila) o aumento não foi significativo. No entanto, de modo geral não houve melhorias significativas nas propriedades de resistência ao impacto [126].

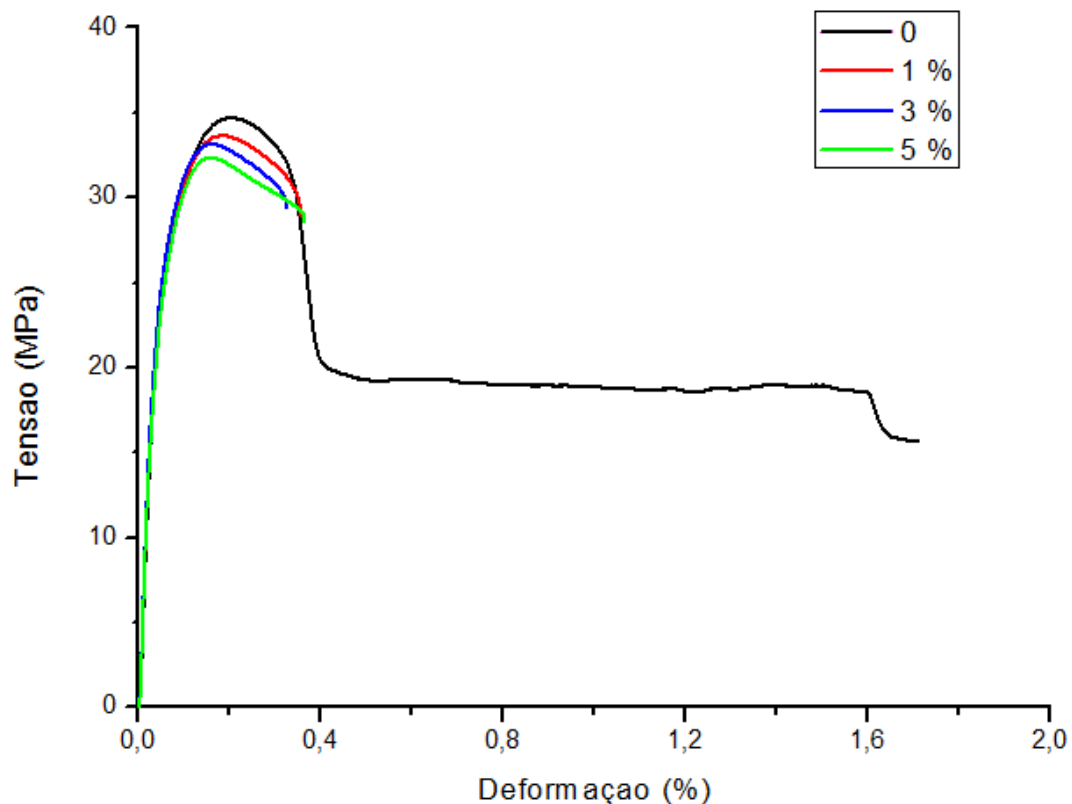
5.8 ENSAIOS MECÂNICOS TRAÇÃO

Em se tratando de produtos com aplicações estruturais, as propriedades mecânicas dos nanocompósitos com celulose microfibrilada são de fundamental importância.

As curvas de tensão versus deformação obtidas no ensaio de tração, para o polipropileno puro e os nanocompósitos com 1, 3 e 5% de celulose microfibrilada estão apresentados na figura 5.26.

A adição de celulose microfibrilada ao polipropileno apresentou uma redução significativa em relação ao polipropileno sobre a tensão de tração máxima. No entanto, a deformação dos nanocompósitos apresentou uma redução significativa mas independente da concentração de celulose microfibrilada na matriz de polipropileno.

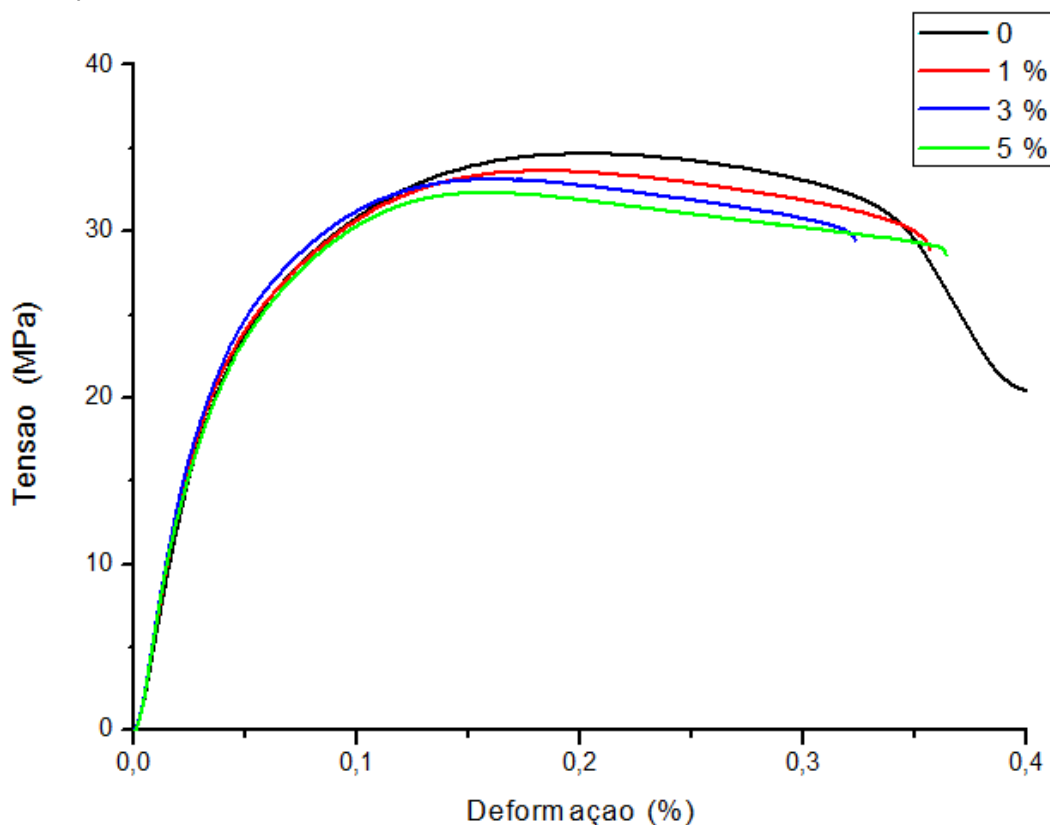
Figura 5.26: Curva Tensão *versus* Deformação para o PP puro e os nanocompósitos com 0, 1, 3 e 5% de celulose microfibrilada.



Fonte: a autora

A figura 5.27 apresenta a aplicação Curva Tensão versus Deformação para o PP puro e os nanocompósitos com 1, 3 e 5% de celulose microfibrilada da região 0 a 0,4%.

Figura 5.27: Curva da Tensão *versus* Deformação para o polipropileno puro e para os nanocompósitos com 0, 1, 3 e 5% de celulose microfibrilada



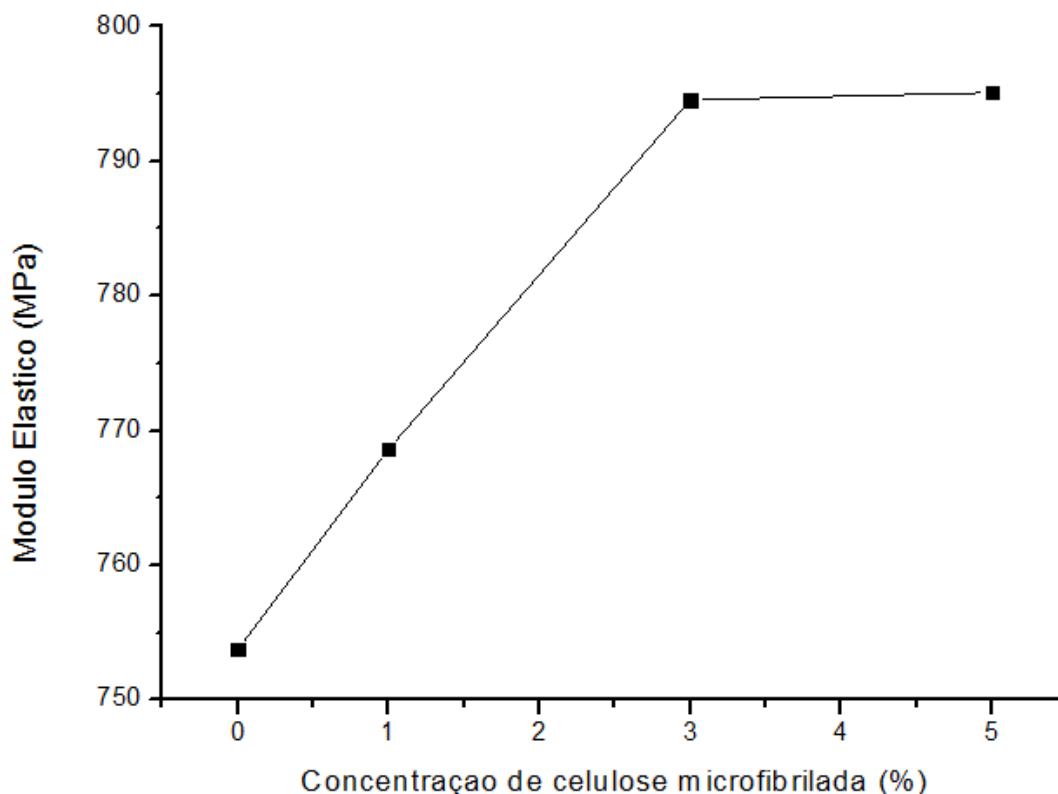
Fonte: a autora

Houve alteração no valor do módulo elástico devido às alterações na região de deformação elástica, com a adição de celulose microfibrilada. No entanto, com o acréscimo de celulose microfibrilada (1, 3 e 5%) na deformação dos nanocompósitos não ocorreu uma alteração significativa (Figura 5.27).

A figura 5.28 apresenta os valores de módulo elástico do polipropileno e dos nanocompósitos.

A variação do módulo de elasticidade, em média, foi de 753,7 MPa para o polipropileno puro e, de 768,6, 794,5 e 795,1 MPa para os nanocompositos com 1, 3 e 5 % de celulose microfibrilada, respectivamente. Desta forma, com o aumento da concentração da celulose microfibrilada o valor do módulo de elasticidade foi superior em relação ao polipropileno puro, ou seja, elevando a rigidez dos nanocompósitos (Figura 5.28).

Figura 5.28: Valores de Módulo Elástico em função da Concentração de celulose microfibrilada

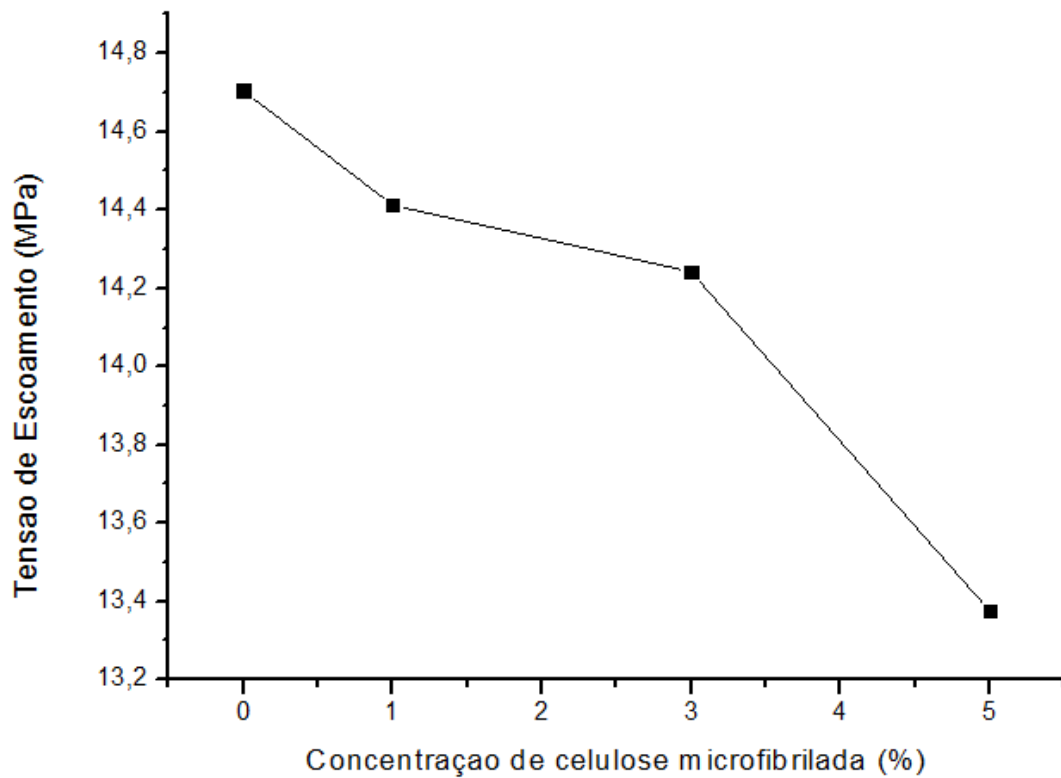


Fonte: a autora

A presença de celulose microfibrilada na matriz polimérica elevou a rigidez dos nanocompósitos, isso ocorre devido o mecanismo de ancoramento mecânico que acaba dificultando o descolamento de uma molécula polimérica em relação à outra. Este aspecto ocorre porque o material necessita de uma energia maior para promover a deformação plástica, sendo que essa característica está ligada ao tamanho, forma da dispersão e distribuição das fibras. Pela celulose microfibrilada possuir dimensões nanométricas essas características tendem ser intensificadas.

A variação da tensão de escoamento foi, em média, de 147 MPa para o polipropileno puro e, de 144, 142,7 e 133,8 MPa para os nanocompositos com 1, 3 e 5 % de celulose microfibrilada, respectivamente. Desta forma, com o aumento da concentração da celulose microfibrilada o valor de tensão de escoamento foi inferior em relação ao polipropileno puro. O acréscimo da concentração de celulose microfibrilada promoveu com maior rapidez a transição da deformação elástica para a plástica. A figura 5.29 apresenta os valores de tensão de escoamento do polipropileno e dos nanocompósitos.

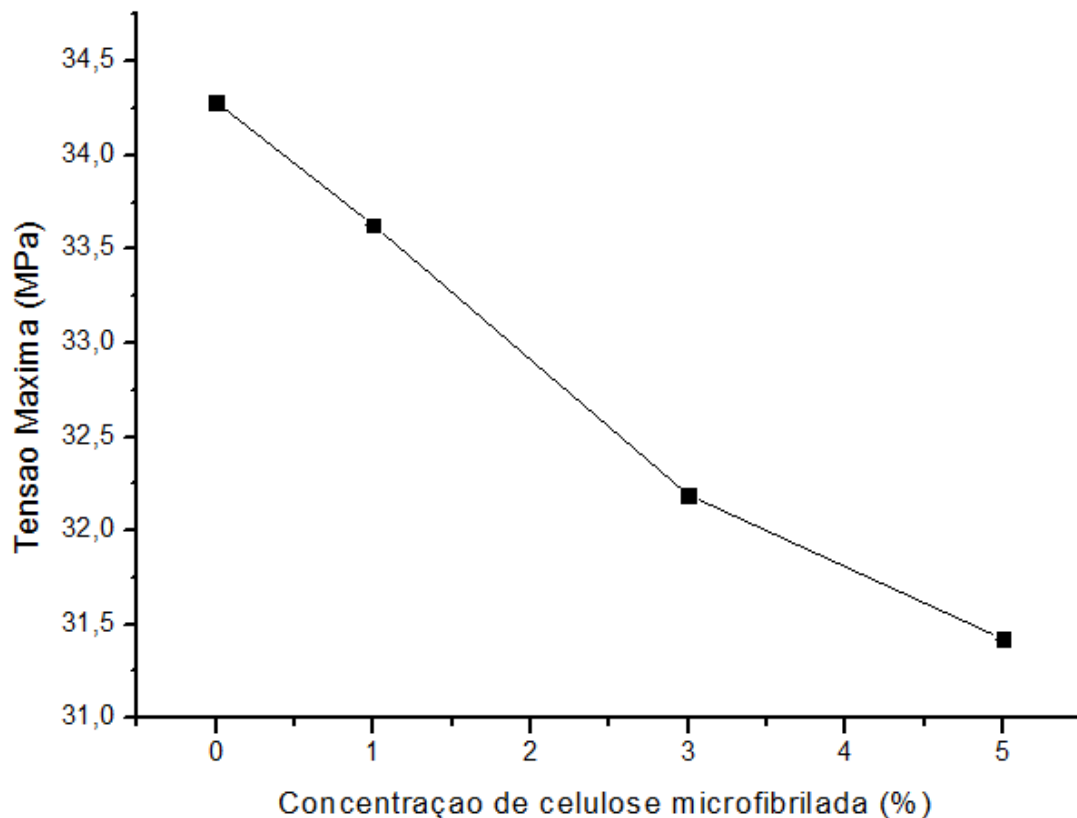
Figura 5.29: Valores da tensão de escoamento em função da concentração de celulose microfibrilada



Fonte: a autora

Os valores da média da tensão de tração máxima obtidos foram de 34,3 MPa para a amostra de polipropileno puro e 33,6; 32,2 e 31,4 MPa para os nanocompositos, com 1, 3 e 5 % de celulose microfibrilada, respectivamente (Figura 5.30). Ao incorporar a celulose microfibrilada na matriz de polipropileno ocorreu uma diminuição na resistência de tração, observada na redução na tensão máxima.

Figura 5.30: Valores da tensão máxima em função da concentração de celulose microfibrilada



Fonte: a autora

Segundo Mothé et al [127] em estudo sobre caracterização térmica e mecânica de compósitos (5, 10 e 20%) de fibras de curauá e poliuretano, obtiveram resultado da tração inferior para as fibras de curauá do que para o poliuretano. A melhor resistência da tração foi do compósito com 5% de fibra com 14,7 MPa, e o módulo de elasticidade mostrou um aumento progressivo [127].

Os resultados de ensaios mecânicos foram significativos considerando o fato de que não foi empregada a utilização de agente compatibilizante, pois se espera que com aplicação deste agente os resultados serão melhores, devido a adesão química.

6. CONCLUSÕES

A partir das análises de caracterização foi observado que:

- A análise do potencial zeta mostrou que as partículas de celulose microfibrilada apresentam dimensões nanométrica (28,4 % da amostra esta com um tamanho de 15,69 nm e 71,6% esta com 18,17nm);
- As análises morfológicas (MEV e MFA) mostraram a presença de partículas nanométricas na matriz polimérica e com boa adesão mecânica;
- Pela análise de DRX foi verificada valores da diferença de cristalinidade entre a casca de soja bruta (24,6%) e da celulose microfibrilada (21,9%);
- Segundo a análise reológica houve aumento da massa molar, ao mesmo tempo que a distribuição ficou mais larga, e que o aumento da concentração de celulose microfibrilada promove elevação da viscosidade complexa.
- Comparando a casca de soja bruta com a celulose microfibrilada não foi observada grande diferença na curva de perda de massa.
- As curvas termogravimétricas mostraram inicialmente a influência da celulose microfibrilada no processo de degradação térmica dos nanocompósitos.
- A incorporação de celulose microfibrilada no polipropileno promoveu ligeiro aumento na resistência ao impacto.
- A presença de celulose microfibrilada na matriz polimérica eleva a rigidez dos nanocompósitos,verificado através do módulo elástico.
- A deformação dos nanocompósitos apresentou uma redução significativa em relação ao polipropileno, independente da concentração.
- Devido o processamento ser de custo reduzido, a dispersão do material ser adequada, e não ter utilizado um agente compatibilizante, os resultados obtidos foram significativos.
- Uma aplicação adequada a celulose microfibrilada com a adesão ao polipropileno seria embalagens de alimentos.

REFERENCIAS

1. ALEMDAR, A., SAIN, M., Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues- wheat straw and soy hulls. *Bioresource Technology* v. 99, p.1664– 1671, 2008.
2. FLAUZINO NETO, W.P.; SILVÉRIO, H. A., DANTAS, N. O., PASQUINI, D., Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue- soy hulls. *Industrial Crops and Products*. V. 42 ,p. 480 -488, 2013
3. RAHMAN, M.A., Study on Modified Pineapple Leaf Fiber. *Journal of Textile and Apparel, Technology and Management* 7(2),p. 1-16, 2011.
4. LI, X.; TABIL, L. G.; PANIGRANI, S. *Journal of Polymer Environment*, v. 15, p. 25-33, 2007.
5. ISHIZAKI. M. H., VISCONTE. L. Y., FURRTADO. R. G., LEITE, M. C. A. M., LEBLANC. J. L. - *Polímeros*, v.16, p.182, 2006.
6. PUGILA D., BIAGIOTTI. J., KENNY. J. M., Uma revisão sobre os recursos naturais a base de fibras de compósitos- parte II: Aplicação de reforços naturais em materiais compósitos para a indústria automotiva. *Journal of Natural Fibers*, 2004.
7. PRITCHARD. G., Duas tecnologias merge: compósitos de plástico madeira. *Compound Plastic Aditivos*, 2004.
8. SOUZA LIMA M.M., BORSALI, R., RODLIKE., Cellulose Microcrystals: Structure, Properties, and Applications. *Macromololéculas. Rapid Commun*. V.25 p. 771-787, 2004
9. JACOB. M, JOSE. J., JOSE. S., VARUGHESE. K.T ., THOMAS . S. Viscoelastic and thermal properties of woven-sisal-fabric-reinforced natural-rubber biocomposites, *Journal of Applied Polymer. Science*, 2010.

10. ASSIS, L.M.; ZAVAREZE, E. R; PRENTICE-HERNÁNDEZ, C.; SOARES, L.A.S. Characteristics of nanoparticles and their potential applications in foods. *Brazilian Journal of food Technology*. v.15, p. 99 -109, 2012.
11. <http://www.cnpso.embrapa.br/producaosoja/SojanoBrasil.htm>, acessada em 08 de julho de 2013
12. <http://www.cnpso.embrapa.br/download/central.pdf>, acessada em 06 de março 2012.
13. <http://www.conab.gov.br>, Acessada em 03 de agosto 2013.
14. SILVA, B.A.N. A casca de soja e sua utilização na alimentação animal. *Revista Eletrônica Nutritime*, v. 1, nº1, p. 59 - 68, 2004.
15. ANDRADE, A.P., QUADROS, D. G. Composição bromatológica da casca de soja amonizada com uréia. *Revista de Biologia e Ciências da Terra*. v. 11, nº 1, p. 1519-5228, 2011.
16. IPHARRAGUERRE, I.R., CLARK, J. H., Soyhulls as an Alternative Feed for Lactating Dairy cows. A Review. *Journal Dairy Science* v. 86 p.1052 – 1077, 2003.
17. ZAMBOM, M.A., SANTOS, G.T., MODESTO, E.C., ALCALDE, C. R., GONÇALVES, G.D., SILVA, D.C., SILVA, K. T. FAUSTINO, J. O. Valor nutricional da casca do grão de soja, farelo de soja, milho moído e farelo de trigo para bovinos. *Acta Scientiarum*, v. 23, n. 4, p. 937-943, 2001.
18. <http://plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/files/textbook.htm> Acessada em 28 de agosto de 2013.
19. RAM, A., Fundamentals of PolymnerEngineering, *Springer-Verlag*, 2007.
20. CALLISTER, JR., *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução*. 5ª Ed. ; Rio de Janeiro, LTC, 2002.

21. www.plastipedia.co.uk Acessada em 24 de fevereiro de 2013.
22. MAIER, C.; CALAFUT, T.; Polypropylene – The Definitive User's Guide and Databook, Wilian Andrew Publishing/*Plastics Desgn Library*, 1998.
23. FIEBIG, J.; GAHLEITNER, M.; WOLFSCHWENGER, J. Ageing of polypropylene: processes and consequences, *Polymer Testing*, 1999.
24. CANEVAROLO JR., S.V. Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: *ArtliberEditora*, 2002.
25. LIEBERMAN, R.B.; BARBE, P.C.; Propylene Polymers in Encyclopedia of *Polymer Science e Engineering*, 2º ed., John Willey e Sons, Inc, Nova York, 1988.
26. ERGER M.; JONISCHKEIT, W.; KLEMM, K.; TERWYEN, H.; KUNSTSLOFFE, 1998. *Tradução em plasticos industrial*. 1999
27. SCHWARTZ, M.M. Composite Material Handbook, New York, *McGraw Hill*, 1984.
28. DENCE, C. W.; REEVE, D.W. Pulping bleaching: Principles and *Pratice*. *Atlanta: Tappi*, 1996.
29. ASHORI A, NOUBAKHSH A. Characteristics of wood–fiber plastic composites made of recycled materials. *Waste Manage*, 2009.
30. SATYANARAYANA, K. G.; GUIMARÃES, J. L.; WYPYCH, F.; Composites Parte A , v.38 p.169, 2007
31. ROGALINSKI. T, INGRAM. T., BRUNNER. G. J, Hydrolysis of lignocellulosic biomass in water under elevated temperaturas and pressures. *Supercrit. Fluids*, v.47,p. 54-63, 2008

32. PIETAK. A, KORTE. S, TAN. E, DOWNARD. A, STAIGER. M. P., Atomic force microscopy characterization of the surface wettability of natural fibres. *Appl. Surf. Sci.* p. 3627-3635, 2007.
33. REN. J.L, SUN. R. C, PENG. F., Carboxymethylation of hemicelluloses isolated from sugarcane bagasse, *Polym. Degrad. Stab.* V.93, p 786-793, 2008.
34. SILVA, R., HARAGUCHI, S. K., MUNIZ, E. C., RUBIRA, A. F., Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Química Nova* v. 32, p.661- 667, 2009
35. ARAUJO J.R., WALDMAN W.R., DE PAOLI M.A. Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibres: Coupling agent effect. *Polymer Degradation and Stability*, v. 93, p. 1770–75, 2008
36. KHADEM.H.S. Carbohydrate chemistry: monosaccharides and their oligomers. *Academic Press Ltd.*, New York, 1988.
37. KLEMM. D, PHILIPP. B, HEINZE. T, HEINZE. W, WAGENKNECHT. Comprehensive cellulose chemistry: Functionalization of cellulose. *Wiley VCH*, New York,v.2 p. 37-38, 1998.
38. MORGENSTERN, B., KAMMER, H.N., Solvation in Cellulose-LiCl-DMac Solutions. *Trends in Polymer Science*, v. 4. N.3, p. 87-92. 1996
39. AVEROUS.L, BOQUILLON. N,Biocomposites based on plasticized starch: Thermal and mechanical behavior. *Carbohydrate Polymers*,v. 56, p. 111-122, 2004.
40. WIBOWO. A. C, MOHANTY. A. K, MISRA. M, DRZAL. L. T, Preparation and characterization of plasticized cellulose acetate biocomposite with natural fiber. *Journal of Materials Science*, p. 6631-6633, 2004.
41. ROBERT J. MOON. Yearbook of Science e technology. *McGraw- hill*.p 225-228, 2008

42. YANG. H. S, KIM. H. J, SON. J, PARK. H. J. LEE. B. J, HWANG. T.S, Rice husk flour filled polypropylene composites: mechanical and morphological study. *Composite Structures*, v.63, p.305-312, 2004.
43. IWAMOTO, S. NAGAITO, A.N.; YANO, H. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. *Applied Physics* v, 89. p. 461-466. 2007.
44. SANTOS, R.A. *Caracterização e avaliação do farelo da mamona (Ricinus communis) para aplicação em compósitos de matriz polimérica*. Dissertação.Salvador. BA. 2010.
45. LEÃO, A.L.; SOUZA, S.F.; CALDEIRA, M.S.; TOLEDO,M.A.S. *Nanocelulose provenientes de fibras de folha de abacaxi para aplicações biomédicas*. II Simpósio Paulista de Nanotecnologia . Bauru, 2012.
46. MOREIRA, F. K. V. *Desenvolvimento de nanocompositospolimérico biodegradáveis a partir de pectina, amido e nanofibras de celulose*. 2010. 213p. Dissertação (mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos , São Carlos. 2010.
47. PASQUINI, D. *Polpação organossolve/ dióxido de carbono supercrítico de bagaço de dana – de – açúcar*. 2004. 197p. Tese (Doutorado em Ciências – Físico – Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos. 2004
48. KLEMM, D., HEUBLEIN, B., FINK, H., BOHN, A., Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie –International Edition* v. 44, p. 3358 – 3393. 2005
49. FENGEL, D.; WEGENER, G., *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Berlin/New York: *Walter de Gruyter*. p. 613, 1989

50. MORAIS, S. A. L DE, NASCIMENTO, E. A . DO, MELO, D. D DE, Análise da madeira do *Pinus oocarpa* parte II: caracterização estrutural da lignina de madeira moída. *Ver. Árvore [online]*. V. 29, n.3, p. 471-478. ISSN 0100-6762. 2005.
51. JOH, M. J., THOMAS, S., Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers* v. 71, p. 343 – 364. 2008.
52. HON, D. N-S., SHIRAISHI, N., *Wood and cellulosic chemistry*, 2ª edição, ed. Marcel Dekker, New York. 200.
53. D'ALMEIDA, M. L. O., Celulose e papel – *Tecnologia de fabricação da pasta celulósica*. 2ª Ed. São Paulo: Departamento de Divulgação do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, v. I. 1988.
54. SILVA, R., HARAGUCHI, S. K., MUNIZ, E. C., RUBIRA, A. F., Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Química Nova* v.32, p.661- 667, 2009.
55. RAMIRES E.C. *Biocompósitos a partir de matrizes poliméricas baseadas em lignina, tanino e glioxal reforçadas com fibras naturais*. Tese (Doutorado em Ciências, Físico - Química) Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2010.
56. LIMA, M. M. S., BORSALI, R., Rodlike cellulose microcrystals: structure, properties, and applications. *Macromolecular Rapid Communications* v.25, p.771-787. 2004.
57. PENG, B. L.; DHAR, N., H. L., TAM, K. C., Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: a nanotechnology perspective. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* v.9999, p. 1-16. 2011.
58. SAMIR, M. A. S. A., ALLOIN, F., DUFRESNE, A., 2005. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. *Biomacromolecules* v.6,p. 612-626. 2005.

59. SHI, J., SHI, S. Q., BARNES, H. M., PITTMAN, C. U. JR., A chemical process for preparing cellulosic fibers hierarchically from kenaf bast fibers. *Bioresources* v.6,p. 879 – 890. 2011.
60. SILVA, K. J., D'ALMEIDA, M. L. O., Cellulose Whiskers. *O Papel* v. 70,p. 34-52, 2009.
61. HAO X. Y. ET AL. Dynamic mechanical properties of whiskers composites at high strain rates. *Polymer*, v. 42, n. 10, p. 3528-3534. 2005
62. LAVOINE, N. et al. Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic. *Carbohydrate Polymers*, v. 90, p. 735-764, jun 2012.
63. DUFRESNE, A., Interfacial phenomena in nanocomposites based on polysaccharide nanocrystal. *Composite Interfaces* v.10, p.369-387, 2003.
64. STURCOVÁ, A., DAVIES, G. R., EICHHORN, S. J., Elastic modulus and stress-transfer properties of tunicate cellulose whiskers. *Biomacromolecules* .6, p.1055-1061, 2005.
65. LAHIJI, R. R., XU, S., REIFENBERGER, R., RAMAN, A., RUDIE, A., MOON, R. J., Atomic force microscopy characterization of cellulose nanocrystals. *Langmuir* v.26, p.4480-4488, 2010.
66. LI, R., FEI, J., CAI, Y., LI, Y., FENG, J., YAO, J., Cellulose whiskers extracted from mulberry: a novel biomass production. *Carbohydrate Polymers* v. 76, p.94-99, 2009.
67. LIU, H., LIU, D., YAO, F., WU, Q, Fabrication and properties of transparent polymethylmethacrylate/cellulose nanocrystals composite. *Bioresouce Technology* v. 101,p. 5685-5692. 2010.

68. MOON, R. J., MARTINI, A., NAIRN, J., SIMONSEN, J., YOUNGBLOOD, J., Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews* v. 40, p.3941-3994, 2011.
69. SILVÉRIO, H. A., FLAUZINO NETO, W. P., DANTAS, N. O., PASQUINI, D., Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from corn cob for application as reinforcing agent in nanocomposites. *Industrial Crops and Products* v. 44, p. 427-436, 2013.
70. ROBERT J. MOON. Yearbook of Science e technolog. *McGraw- hill*. p 225-228. 2008.
71. TAKAGI, H., ASANO, A. Caracterização do verde compósitos reforçados por nanofibras de celulose. *Principais Engenharia de Materiais*. 2007.
72. PURKAIT, B. S., RAY, D., SENGUPTA, S., KAR, T., MOHANTY, A., MISRA, M., Isolation of cellulose nanoparticles from Sesame Husk, *Industrial Engineering Chemistry Research* v.50,p. 871-876.2011.
73. TURBAK, A. F.; SNYDER, F. W.; SANDBERG, K. R. Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: Properties, uses, and commercial potential. *Journal of applied polymer science. Applied polymer symposium*, v. 37, p. 815-827, 1983.
74. Turbak, A. F., Snyder, F. W., & Sandberg, K. R. (1985). Micro-fibrillated cellulose and process for producing it. Patent nº CH 648071 (A5).
75. MÖRSEBURG, K.; CHINGA-CARRASCO, G. Assessing the combined benefits of clay and microfibrillated cellulose in layered TMP-based sheets. *Cellulose*, v. 16, n. 5, p. 795-806, out 2009.
76. AZIZI SAMIR, M. A. S.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. *Biomacromolecules*, v.6(2), p 612–626.2005.

77. HABIBI, Y., LUCIAN, L. A., & Rojas, O. J. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. *Chemical Reviews*, v.110, no 6, p.3479–3500,2010.
78. SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications. *Polymers*, v. 2, p. 728-765, 2010.
79. LU, J.; ASKELAND, P.; DRZAL, L. T. Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications. *Polymer*, v. 49, n. 5, p. 1285-1296, 2008.
80. ABE, K.; IWAMOTO, S.; YAN, H. Obtaining Cellulose Nanofibers with a Uniform Width of 15 nm from Wood. *Biomacromolecules*, v. 8, p. 3276-3278, 2007.
81. PAIVA, J. M. F.; TRINDADE, W. G.; FROLLINI, E. Compósitos de Matriz Termofixa Fenólica Reforçada com Fibras Vegetais. *Polímeros*, v. 9, n. 4, p. 170-176, 1999.
82. WANG, B.; SAIN, M. Isolation of nanofibers from soybean source and their reinforcing capability on synthetic polymers. *Composites Science and Technology*, v. 67, n. 11-12, p. 2521-2527, 2007.
83. HERRICK, F. W. et al. Microfibrillated cellulose: Morphology and accessibility. Journal of applied polymer science. *Applied polymer symposium*, v. 37, p. 797-813, 1983.
84. HIETALA, M.; MATHEW, A. P.; OKSMAN, K. Bionanocomposites of thermoplastic starch and cellulose nanofibers manufactured using twin-screw extrusion. *European Polymer Journal*, v. 49, n. 4, p. 950-956, 2013.
85. BHATNAGAR, A.; SAIN, M. Processing of Cellulose Nanofiber-reinforced Composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v. 24, n. 12, p. 1259-1268, 2005.

86. FILSON, P. B.; DAWSON-ANDOH, B. E. Sono-chemical preparation of cellulose nanocrystals from lignocellulose derived materials. *Bioresource Technology*, v. 100, n. 7, p. 2259-2264, 2009.
87. TANG, L. et al. Ultrasonication-assisted manufacture of cellulose nanocrystals esterified with acetic acid. *Bioresource Technology*, v. 127, p. 100-105, 2013.
88. NAKAGAITO.A.N.; YANO,H._The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillatecellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based Composites. *Applied Physics A –Materials Science and Processing*. v78, p. 547–552, 2004.
89. NAKAGAITO.A.N.; YANO,H. Novel high-strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nano-order-unit web-like network structure. *Applied Physics A –Materials Science & Processing*. V. 80, p.155-159 2005.
90. NETO, F. L; PARDINI, L. C., Compósitos estruturais Ciências e Tecnológica. *Edgard BlucherLtda*, Rio de Janeiro, v.4. 2012
91. MANO E. B. Polímeros Como Materiais de Engenharia. *Edgard BlucherLtda*, Rio de Janeiro; 2000.
92. RAZERA, I. A .T. *Fibras lignocelulosicas como agente de reforço de compósitos de matriz fenólica e lignofenolica*. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, 2006.
93. KLASON, . C. J. , KUBAT P. G. Fibra de madeira composito reforçado, GG Wolfgang, H. Hatakeyama, *Ed. Viscoelasticidade de Biomateriais, ACS Symposium Series*. Vol. 489 ACS, Washington, DC 1992.
94. KVIEN.I, TANEM BS e OKSMAN K. Caracterização de whisker de celulose e seus nanocompositos por força atômica e microscopia eletrônica. *Biomacromolecules*. 2005.

95. SGRICCIA, N.; HAWLEY, M. C. Thermal, morphological and electrial characterization of microwave processed natural fiber composites. *Composites Science and Technology*, v. 67, p. 1986-1991, 2007.
96. SHALWAN, A.; YOUSIF, B. F. In State of Art: Mechanical and tribological behaviour of composites based on natural fibres. *Materials and Design*, v. 48, p. 13-14, 2013.
97. ASSIS,L.M.; ZAVAREZE, E. R; PRENTICE-HERNÁNDEZ,C.; SOARES, L.A.S.Characteristics of nanoparticles and their potential applications in foods. *Brazilian Journal of food Technology*. V.15, p. 99 -109, 2012
98. ESTEVES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T.; Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. *Química Nova.*, v. 27, p. 798, 2004.
99. LE CORRE, D.; BRAS, J.; DUFRESNE,A.Starch Nanoparticles: A Review *Biomacromolecules*, v.11, p.1139 – 1153. France.2010.
100. DE PAOLI, M.A. Degradação e estabilização de Polímeros. São Paulo:*ArtliberEditora*, 2008.
101. OLIVEIRA, M. M., CASTRO, E. G., CANESTRARO, C.D., ZANCHET, D., UGARTE, D., ROMAN, L. S., ZARBIN, A. J.G., A simple two – phase route to silver nanoparticles polyaniline structures, *the jounal of physical chemistry B*, v 110 p 17063-17069, 2006.
102. MAI, Y.W.; YU, Z.Z.; Polymer nanocomposites. *Woodhead: Cambrigde*, 2006.
103. SUPRAKAS SINHA RAY, M.O.; Polymer/ layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 2003.
104. BRODY, A.L.M, K.S.; The wiley.*Encyclopedia oj Packaging Technology*. 2ª edição, EUA: John wiley and sons, Inc., 1997.

105. RAUWENDAAL, C.; Polymer Extrusion, 3^a ed.; *Carl Hanser Verlag*, Munique, 1986.
106. LEONARDO DE ALECASTRO VIGNO. *Desenvolvimento de modelos simplificados para o Estudo da Extrusão de polímeros*. Porto Alegre. 2005.
107. TIM A. OSWALD, E., DR. BAUR, SIGRID BRINKMANN, KARL OBERBACH, International Plastics. *Handbook The Resource for Plastics Engineers*. Munique: Hanser, 1983.
108. HARPER, C. A. Modern Plastics Handbook. Lutherville, Matyland: *Technology Seminars, Inc.*, 1999.
109. RODRIGUES, A.W. et al. Desenvolvimentos de nanocompósitos polipropileno/argila Bentonita Brasileira: I Tratamento de argila e influência de compatibilizantes polares nas propriedades mecânicas. *Polímeros: Ciência e tecnologia*, São Carlos, v.17, 2007.
110. CENTRO Integrado de Manufatura e Tecnologia. Desenvolvimento de compósitos de polipropileno com Sisal- PP – Sisal.2005, 54 f. *Relatório Técnico Final*, Salvador, 2005.
111. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *D 256 – 10 Standard Test Method for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics*. West Conshohocken: ASTM, 2003
112. MALVERN INSTRUMENTS. Zetasizer Nano Series User Manual. Ed. *Malvern Instruments Ltda*, 2005.
113. TEIXEIRA, E. M; OLIVEIRA, C. R; MATTOSO, L. H.C; CORRÊA, A. C; PALADIN. D.P; Nanofibras de Algodão Obtidas sob Diferentes Condições de Hidrólise Ácida, *Polímeros: Ciência e tecnologia*, São Carlos, v.20,Nº4, 2010.
114. CANEVAROLO, S. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, 2004.

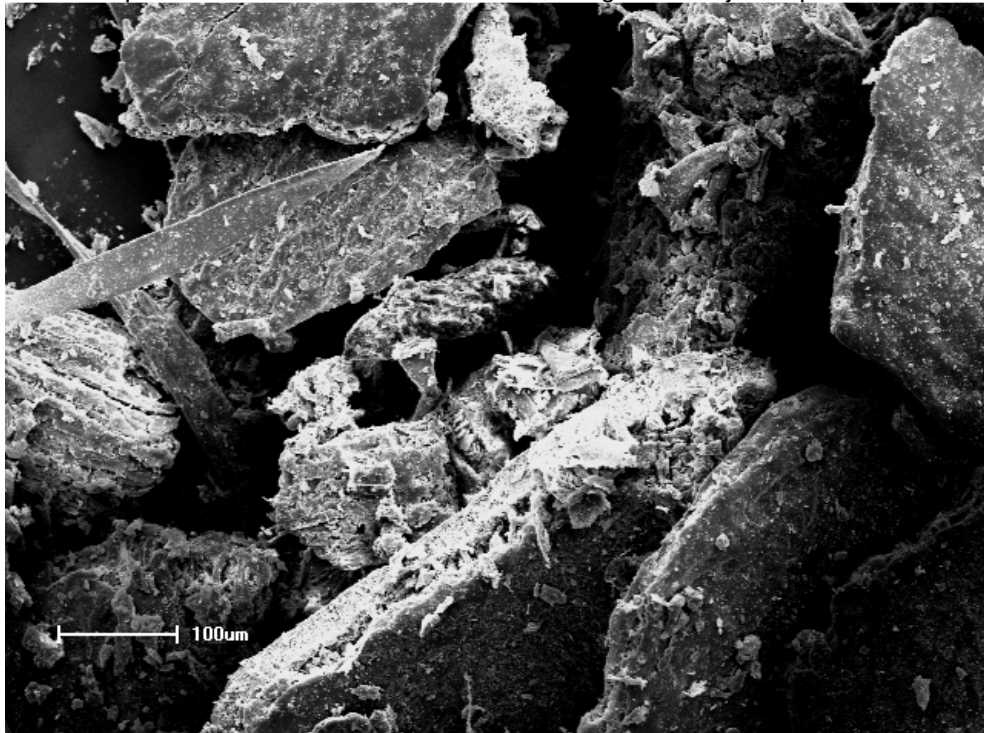
115. BORYSIAK. S, GARBARCZYK. J.,Applying the WAXS method to estimate the supermolecular structure of cellulose fibres after mercerization. – *Fibres Text.East. Eur.*, 11, p. 104-106, 2003.
116. SEGAL, L., CREELY, J. J., MARTIN, A. E, CONRAD, C. M, Anempirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer, *Textile Research Journal*, 29, 786-794 ,1959.
117. MARTIN, A. R. - “*Caracterização e Modificação de Fibras de Sisal por Plasma a Frio Visando Aplicação em Compósitos Poliméricos*”. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 2001.
118. FERREIRA, F C ; CURVELO, A. A. S. ; MATTOSO, L H C . Preparation and Characterization of Benzylated Sisal Fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, Estados Unidos, v. 89, n. 11, p. 2957-295, 2003.
119. MEUNIER.G. L.; BOTHWELL. M.; SANGSSETHONG. K.; PITACHOMKWAN. K.; CHUNG. Y.; THAMMASOUK. K.; TANJO. D., PENNER. M. H. - *Enzyme Microbial Technol.*,24, p.667 ,1999.
120. FLAUZINO NETO, W.P.; SILVÉRIO, H. A., VIEIRA, J. G., ALVES, H. C. S., PASQUINI, D., ASSUNÇÃO, R. M. N., DANTAS, N. O. Prepaton and characterization of nanocomposites of carboxymethyl cellulose reinforced with cellulose nanocrystals. *Macromolecular Symposia* .V. 319, p.93-98. 2012.
121. NAM. P. H.; MAITI, P.; OKAMOTO. M.; KOTAKA. T, HASEGAWA A hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/Clay nanocomposites. *Polymer*, v.42, p.9633-9640,2001.
122. BRETAS, R. E. S.; D.ÁVILA, M. A. *Reologia de polímeros fundidos*, 2ª ed., São Carlos: EdUFSCar, 2005.

123. ZHAO, J.; MORGAN, A. B.; HARRIS, J. D. Rheological characterization of polystyrene . clay nanocompósitos to compare the degree of exfoliation and dispersion. *Polymer*, v. 46, p. 8641 . 8860, 2005
124. SILVANO. R. J, RODRIGUES. A. S, MARINI. J, BRETAS. S. E. R, CANEVAROLO .V, CARVALHO. M. B, PINHEIRO. A .L, Effect of reprocessing and clay concentration on the degradation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites during twin screw extrusion, *Polymer Degradation and Stability*, v.98 , p. 801,808 805, 2013.
125. TEODORO R. B. K; TEIXERIA.M. E; CORRÊA. C.A; CAMPOS. A; MARCONCINI. M. J; MATTOSO. C. H. L; Whiskers de Fibra de Sisal Obtidos sob Diferentes Condições de Hidrólise Ácida: Efeito do Tempo e da Temperatura de Extração *Polímeros*, v. 21, nº 4, p. 280-285, 2011
126. PAIVA, L.B.; MORALES, A.R.; GUIMARÃES, T.R. Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 16, nº 2, p 136-140, 2006.
127. MOTHÉ. C. G, ARAUJO. C. R., Caracterização Térmica e Mecânica de Compósitos de Poliuretano com Fibras de Curauá: *Ciências e Tecnologia*, v. 14, nº4, p. 274-278, 2004.

ANEXOS

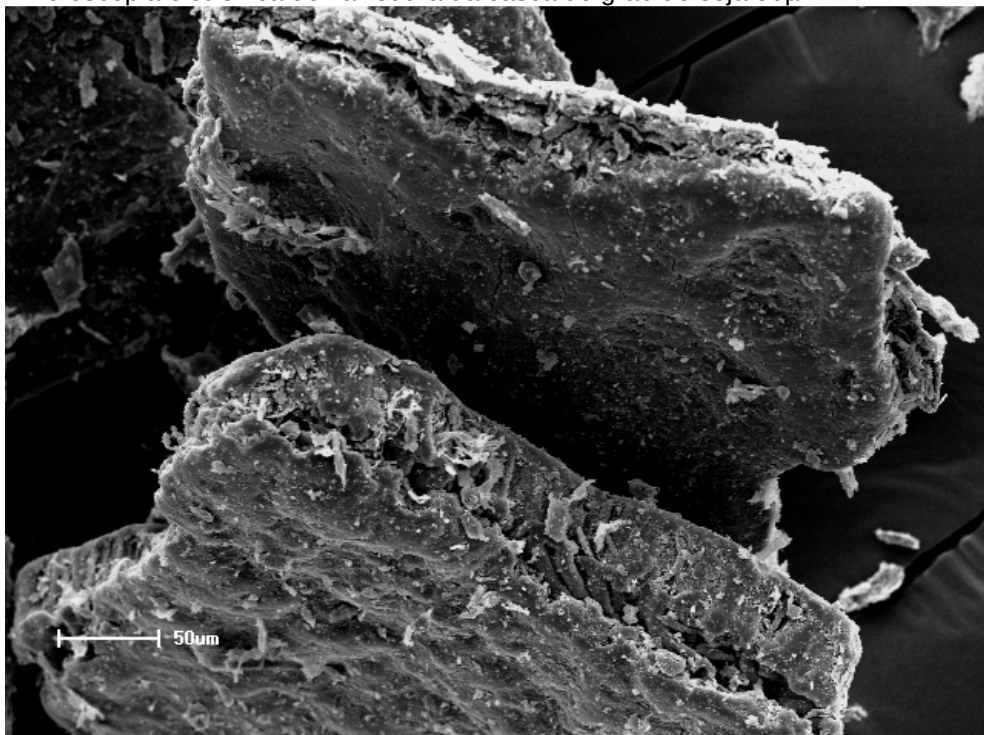
ANEXOS 01- Microscopia eletrônica de varredura da casca do grão de soja e da celulose microfibrilada

Figura 01: Microscopia eletrônica de varredura da casca do grão de soja 100 μ m



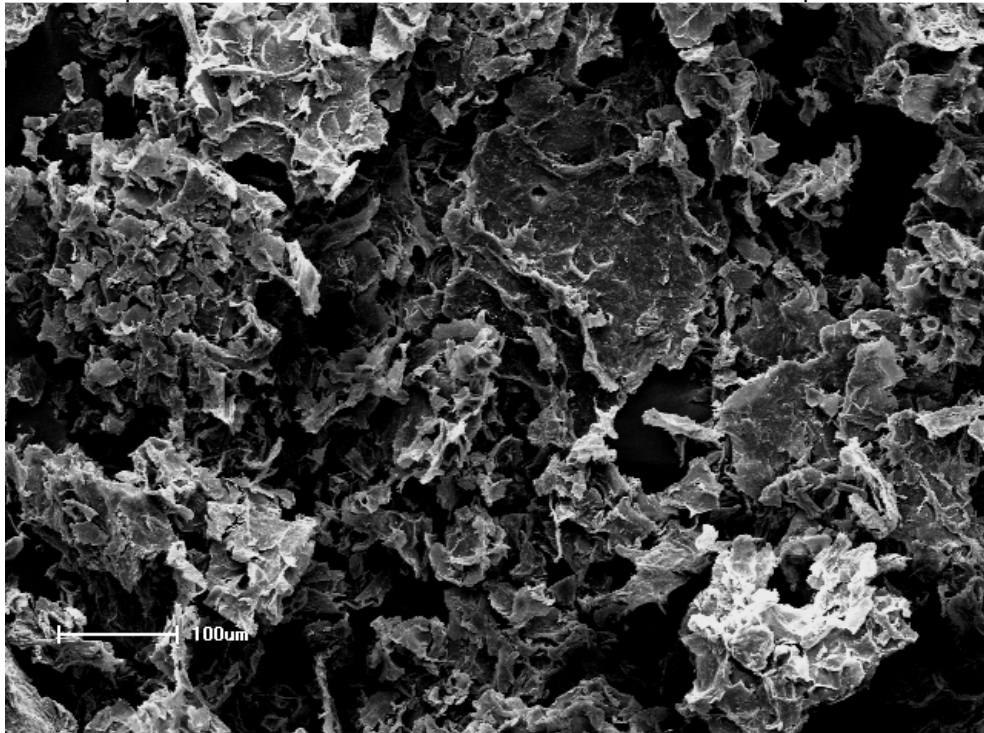
Fonte: a autora

Figura 02: Microscopia eletrônica de varredura da casca do grão de soja 50 μ m



Fonte: a autora

Figura 03: Microscopia eletrônica de varredura da celulose microfibrilada 100 μ m



Fonte: a autora

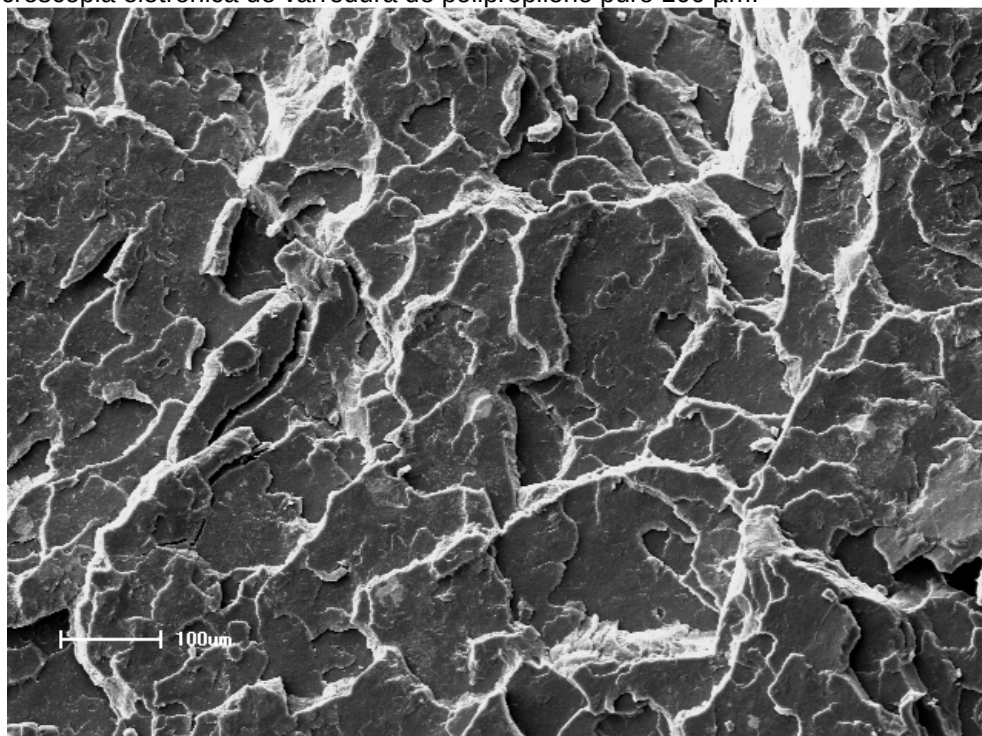
Figura 04: Microscopia eletrônica de varredura da celulose microfibrilada 100 μ m



Fonte: a autora

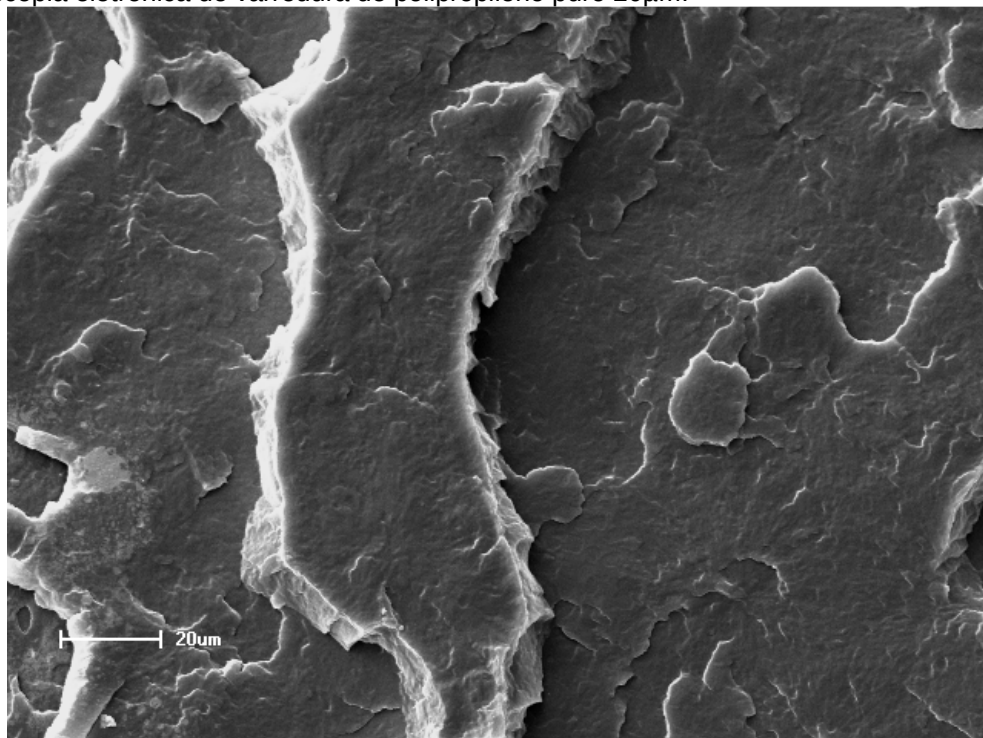
ANEXOS 02- Microscopia eletrônica de varredura de polipropileno puro e seus nanocompósitos com 1, 3 e 5 % de celulose microfibrilada da casca do grão de soja

Figura 05: Microscopia eletrônica de varredura de polipropileno puro 100 μm .



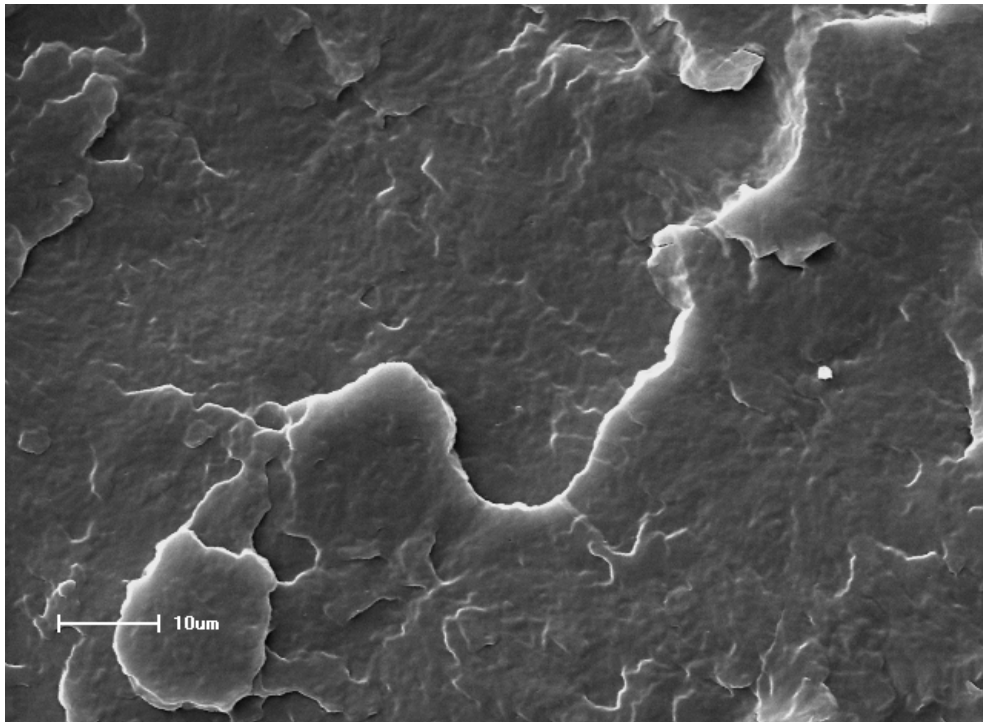
Fonte: a autora

Figura 06: Microscopia eletrônica de varredura de polipropileno puro 20 μm .



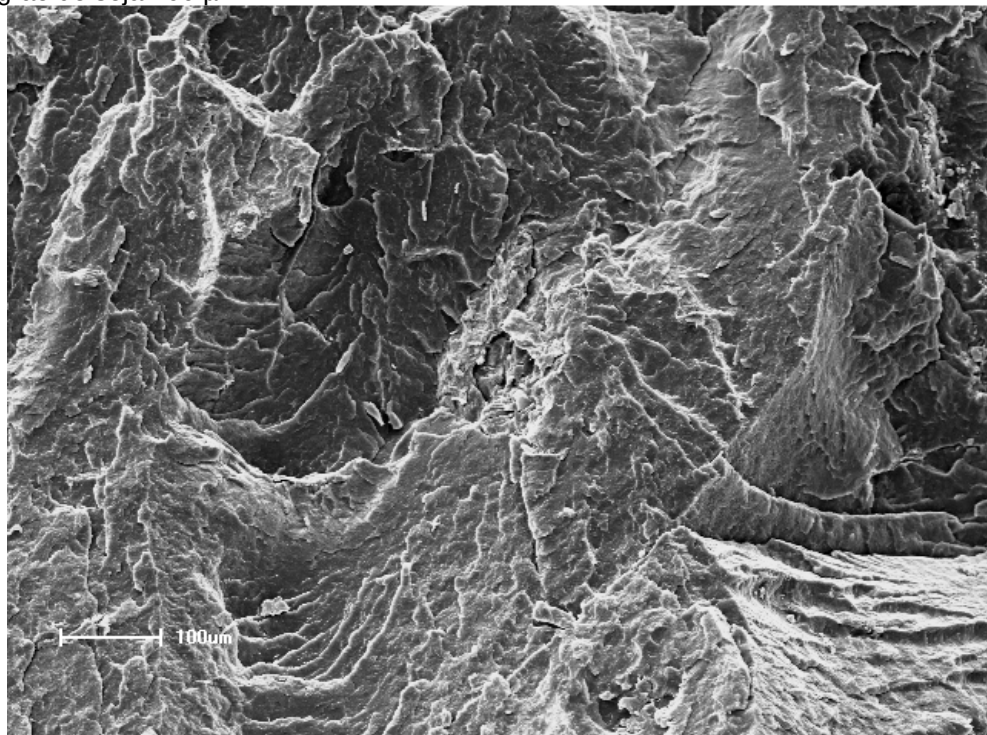
Fonte: a autora

Figura 07: Microscopia eletrônica de varredura de polipropileno puro 10 μm



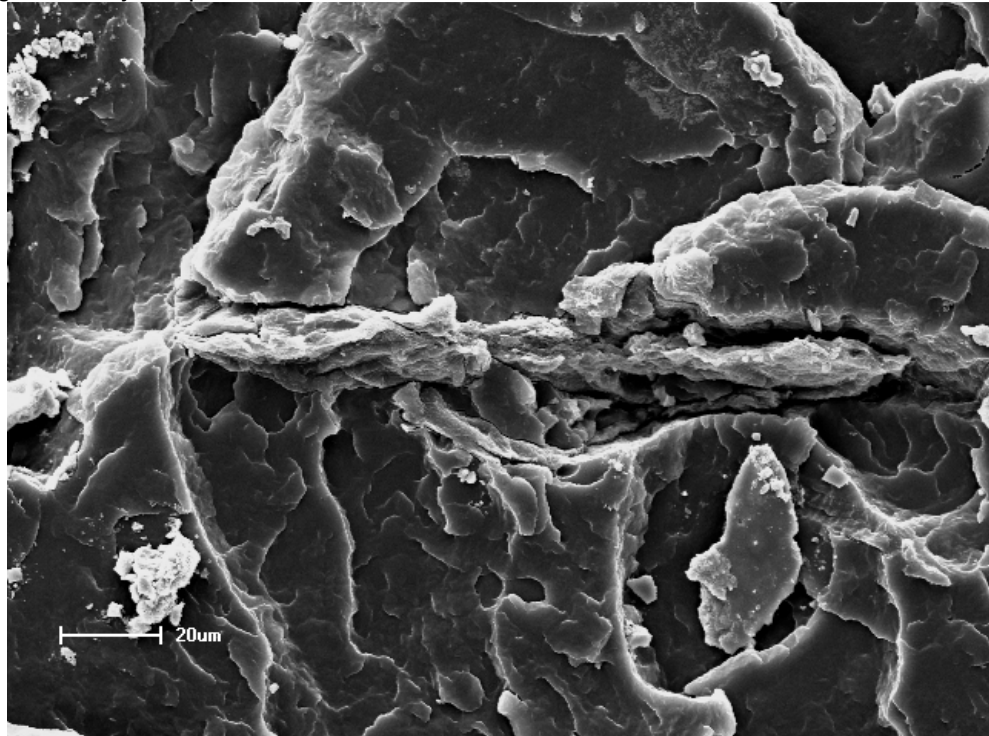
Fonte: a autora

Figura 08: Microscopia eletrônica de varredura de nanocompósitos com 1% de celulose microfibrilada da casca do grão de soja 100 μm .



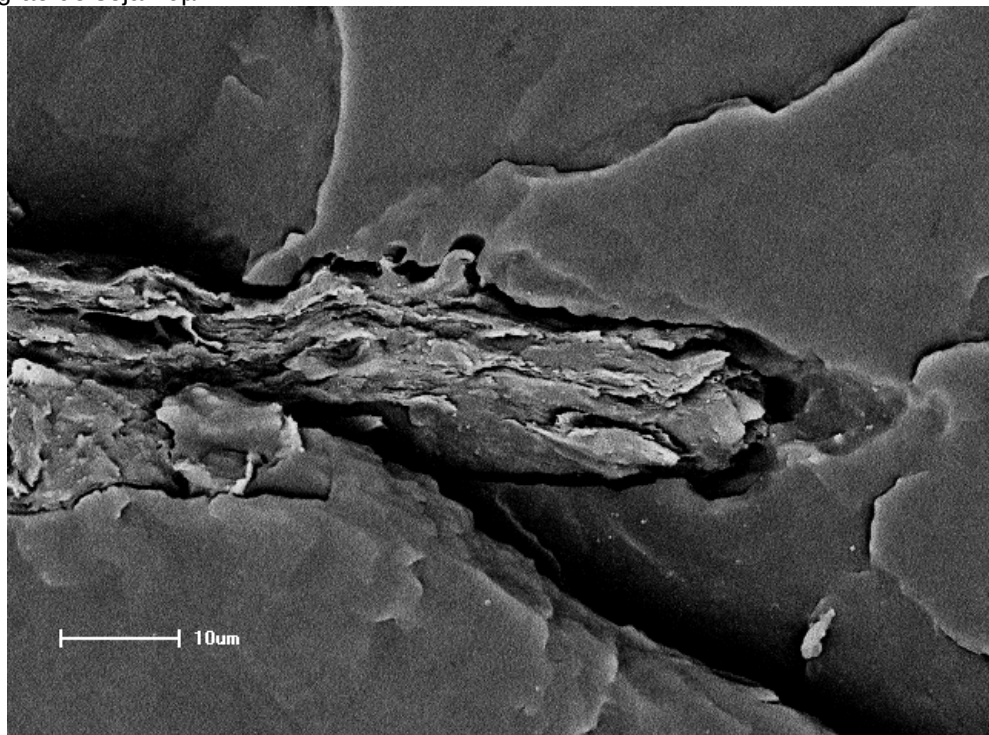
Fonte: a autora

Figura 09: Microscopia eletrônica de varredura de nanocompósitos com 1% de celulose microfibrilada da casca do grão de soja 20 μm



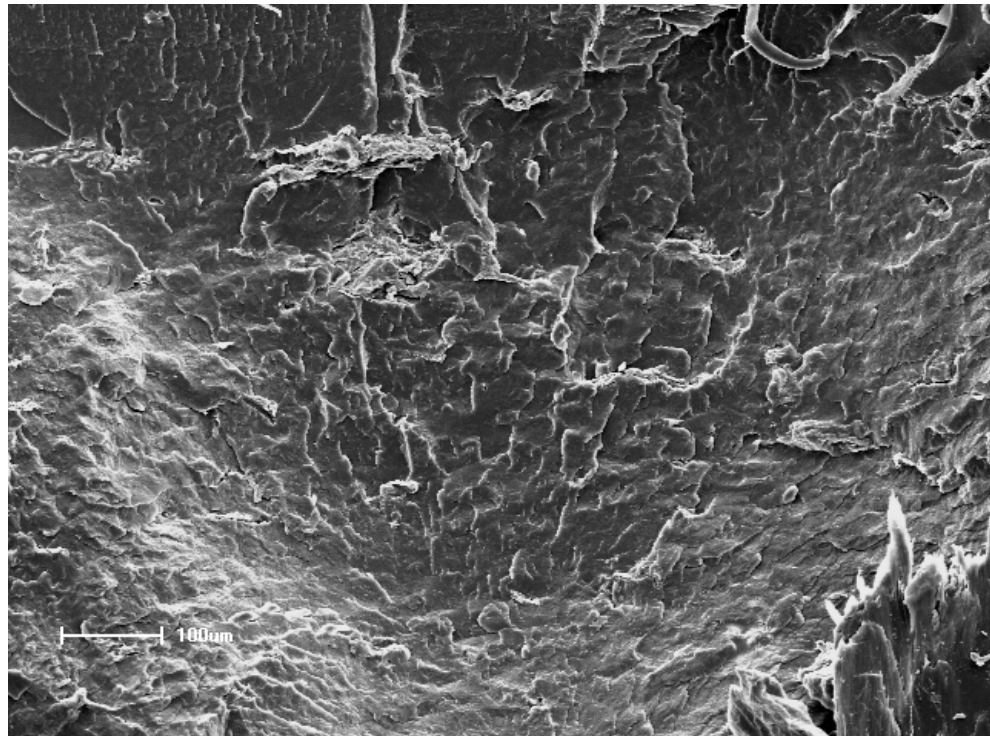
Fonte: a autora

Figura 10: Microscopia eletrônica de varredura de nanocompósitos com 1% de celulose microfibrilada da casca do grão de soja 10 μm



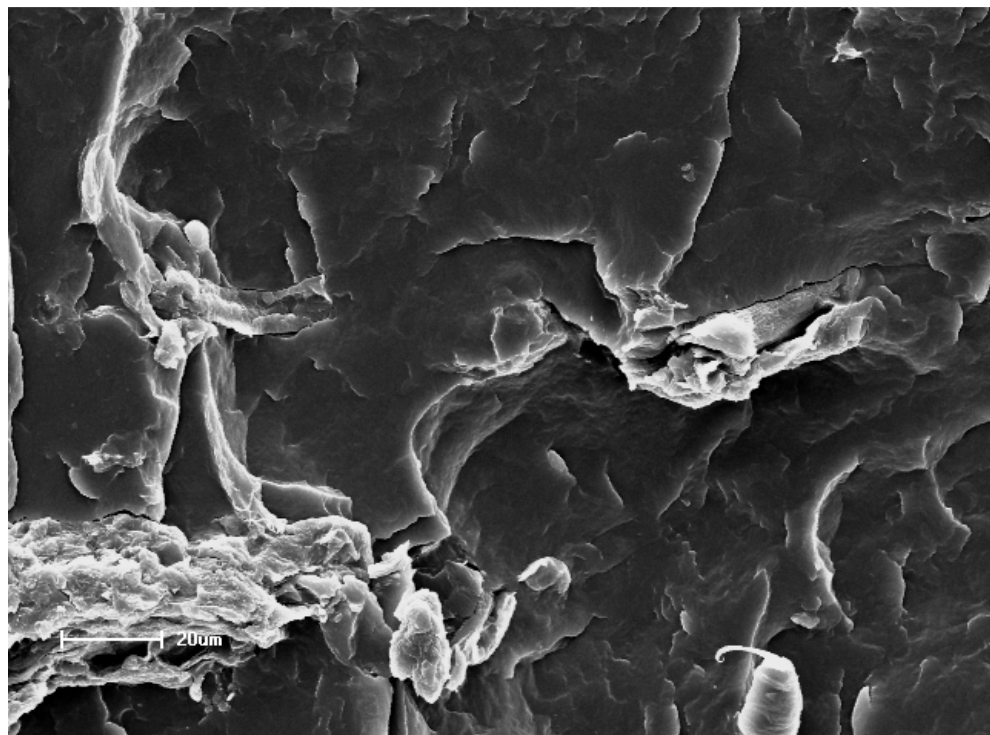
Fonte: a autora

Figura 11: Microscopia eletrônica de varredura de nanocompósitos com 3% de celulose microfibrilada da casca do grão de soja 100 μm .



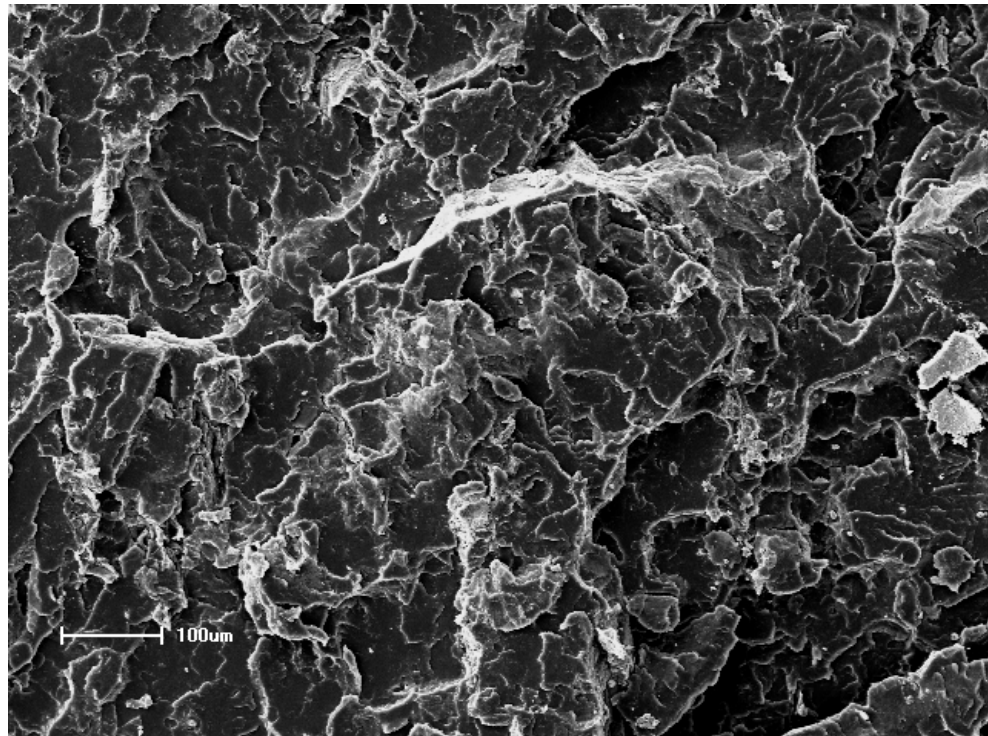
Fonte: a autora

Figura 12: Microscopia eletrônica de varredura de nanocompósitos com 3% de celulose microfibrilada da casca do grão de soja 20 μm .



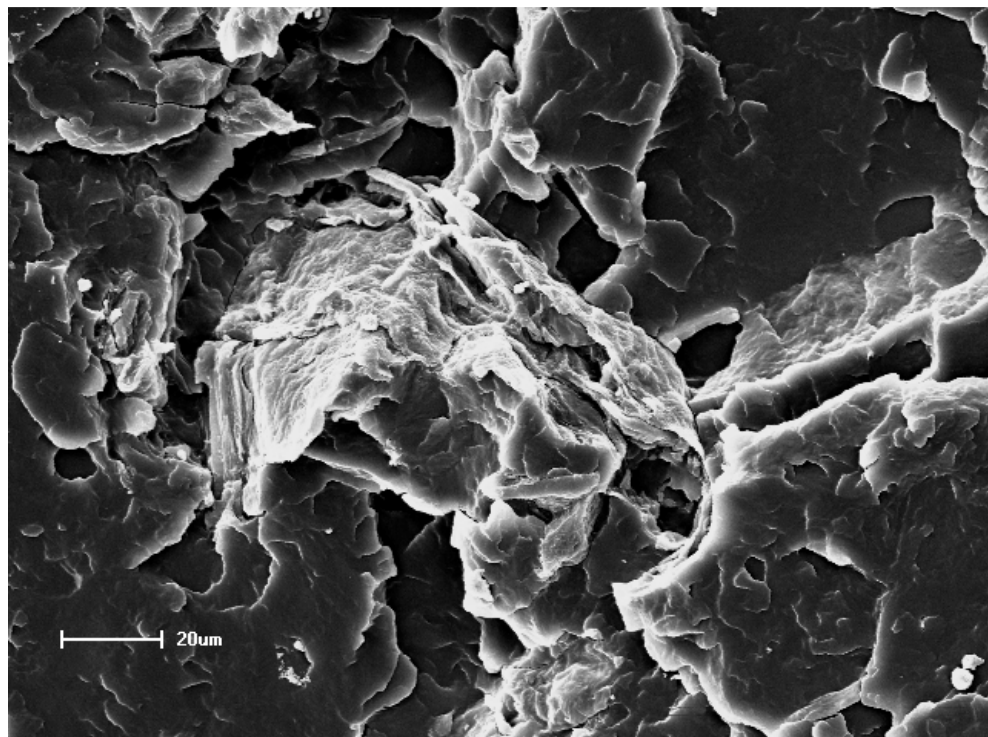
Fonte: a autora

Figura 13: Microscopia eletrônica de varredura de nanocompósitos com 5% de celulose microfibrilada da casca do grão de soja 100 μm .



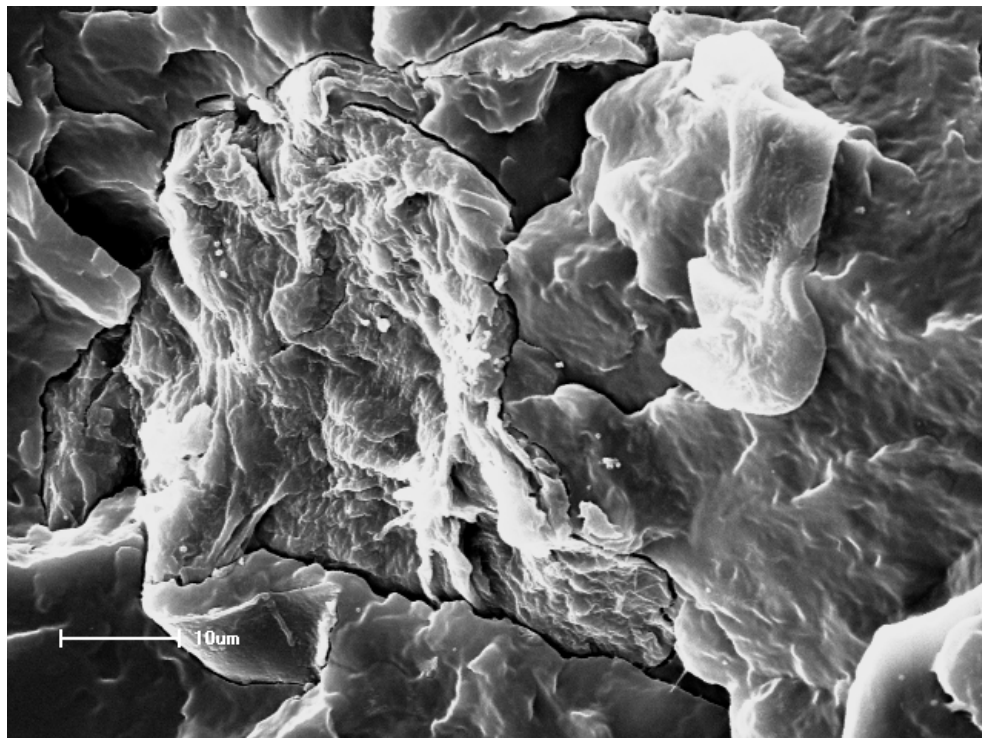
Fonte: a autora

Figura 14: Microscopia eletrônica de varredura de nanocompósitos com 5% de celulose microfibrilada da casca do grão de soja 20 μm .



Fonte: a autora

Figura 15: Microscopia eletrônica de varredura de nanocompósitos com 5% de celulose microfibrilada da casca do grão de soja 10 μ m.



Fonte: a autora