



ANELISE LIMA DE ABREU

**MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE RESÍDUO
LIGNOCELULÓSICO PARA A PREPARAÇÃO
DE COMPÓSITO**

LAVRAS - MG

2011

ANELISE LIMA DE ABREU

**MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE RESÍDUO LIGNOCELULÓSICO PARA
A PREPARAÇÃO DE COMPÓSITO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

Orientadora

Dra. Maria Lucia Bianchi

LAVRAS – MG

2011

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca da UFLA**

Abreu, Anelise Lima de.

Modificação química de resíduo lignocelulósico para a
preparação de compósito / Anelise Lima de Abreu. – Lavras :
UFLA, 2011.

110 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2011.

Orientador: Maria Lucia Bianchi.

Bibliografia.

1. Pergaminho. 2. Esterificação. 3. Hemicelulose. 4. Lignina. I.
Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 547.24

ANELISE LIMA DE ABREU

**MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE RESÍDUO LIGNOCELULÓSICO PARA
A PREPARAÇÃO DE COMPÓSITO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 24 de fevereiro de 2011.

Dr. Lourival Marim Mendes UFLA

Dr. Jonas Leal Neto UFLA

Dra. Maria Lucia Bianchi

Orientadora

LAVRAS – MG

2011

AGRADECIMENTOS

É com muita satisfação, que ao final dessa etapa agradeço...

À Deus, pela minha vida, saúde e capacidade de aprender e ensinar.

A minha orientadora, Malu, pela grande orientação, amizade, paciência, incentivo e apoio durante a realização deste trabalho.

Ao meu marido Renier por todo companherismo, paciência e principalmente por ter somado tantas coisas boas na minha vida. Amo você.

Aos meus pais, Antônio e Carmen, por tudo que me ensinaram, pelo amor e incentivo que sempre demonstraram, aprovando minhas escolhas.

As minhas maravilhosas irmãs, Isamara e Taís, por zelarem por mim hoje e sempre. Vocês sempre serão essenciais na minha vida.

Aos meus queridos avós, Amado e Lucy, sem vocês a vida não teria sentido.

Ao Professor Lourival pela contribuição e atenção neste trabalho.

Aos professores do DQI, Guerreiro, Luiz Carlos, Jonas, Walclée, Téo, Adelir, Zuy, Graça e Matheus pelo incentivo à pesquisa e apoio transmitido desde a graduação.

Aos departamentos de Química, de Engenharia Florestal e de Fitopatologia pela concessão do espaço e equipamentos. Aos funcionários Joalis, Wilson, Claré, Helo e Sylvania, que também contribuíram, direta ou indiretamente, para a execução deste trabalho.

Agradeço a Cris, Paulize, Eliane, Allan e Douglas e em especial a minha amiga e grande colaboradora deste trabalho, Deise. Obrigada por todo apoio e dedicação.

A todos os colegas Alexandre, Isabela, Saulo, Amanda, André, Guilherme, Adilson, Iara, Estela, Priscila, Valéria, Aline, Kassiana, Ari, Cleiton por terem me acolhido no grupo, com vocês tudo é mais fácil.

RESUMO

O interesse na utilização de materiais lignocelulósicos, principalmente de resíduos agroindustriais, para preparação de compósitos termoplásticos se deve, em grande parte, a seu baixo custo, abundância e por serem renováveis e degradáveis. No entanto, devido à natureza hidrofílica do material lignocelulósico e hidrofóbica do termoplástico, sua utilização tem sido restrita, já que existe a dificuldade de compatibilização entre os dois materiais. Se os materiais não se agregam durante a preparação do compósito, este não será de boa qualidade. Neste contexto, o pergaminho, resíduo do beneficiamento do café (abundante na região de Lavras, MG), foi modificado quimicamente para torna-se menos hidrofílico. Porém, antes do processo de modificação química o material lignocelulósico deve passar por tratamentos que aumentem a acessibilidade dos agentes de modificação. Nesses tratamentos ocorrem transformações na superfície do material, que fica mais exposta, o que favorece a reação de modificação. Nesse trabalho o pergaminho foi tratado com HCl, NaOH, H₂O₂ e H₂O₂/NaOH e o efeito desses vários tratamentos nas reações de esterificação do pergaminho com anidrido acético e anidrido maleico foi estudado. Os materiais modificados foram caracterizados por diferentes técnicas instrumentais tais como FTIR, MEV, DRX, TG, DSC e análise elementar CHN-O, além de análises por via úmida como determinação da porcentagem de grupos acetila (para esterificação com anidrido acético) e concentração de grupos carboxílicos (para esterificação com anidrido maleico). Os vários tratamentos químicos realizados promoveram a remoção parcial de hemiceluloses e lignina do pergaminho e provocaram modificações na superfície do material. Os resultados mostraram que o pergaminho tratado com H₂O₂ 30% a 90°C por 2h e esterificado com anidrido acético foi o material mais indicado para a preparação dos compósitos pois apresentou a maior porcentagem de grupo acetila incorporada após a reação de acetilação. Foi observado que o compósito preparado com pergaminho modificado/poliestireno mostrou maior adesão interfacial (entre matriz e reforço) que o compósito preparado com pergaminho natural/poliestireno.

Palavras-chave: Pergaminho. Esterificação. Hemicelulose. Lignina.

ABSTRACT

The interest in the use of lignocellulosic materials, mainly from agroindustrial residues, for preparation of thermoplastic composites is largely due to their low cost, abundance and for being renewable and degradable. However, due to the hydrophilic nature of lignocellulosic material and hydrophobic nature of the thermoplastic, their use has been restricted, since compatibility issues exist between the two materials. If the materials do not bond during the preparation of the composite, they will not be of good quality. In this context, parchment, a residue of coffee processing (abundant in the region of Lavras, MG), was chemically modified to become less hydrophilic. However, before the chemical modification process the lignocellulosic material should undergo treatments that increase the accessibility of the modification agents. In those treatments transformations that favor the modification reaction occur on the surface of the material, which is more exposed. In the present work the parchment was treated with HCl, NaOH, H₂O₂ and H₂O₂/NaOH and the effect of those various treatments on the parchment esterification reactions with acetic anhydride and maleic anhydride were studied. The modified materials were characterized by different instrumental techniques such as FTIR, SEM, XRD, TG, DSC and CHN-O elementary analysis, besides chemical analyses such as determination of the percentage of acetyl groups (for esterification with acetic anhydride) and concentration of carboxylic groups (for esterification with maleic anhydride). The various chemical treatments promoted the partial removal of hemicelluloses and lignin from the parchment and caused surface modifications of the material. The results showed that the parchment treated with 30% H₂O₂ at 90°C for 2 hours and esterified with acetic anhydride was the most suitable material for the preparation of the composites. That material obtained the highest percentage of acetyl groups. It was observed that the composite prepared with modified parchment / polystyrene showed higher interfacial adhesion (between the matrix and reinforcement) than that of the composite prepared with natural parchment / polystyrene.

Keywords: Parchment. Esterification. Hemicellulose. Lignin.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Teores dos constituintes do pergaminho em porcentagem (%) e em mg/kg (ppm). Dados baseados nos teores de matéria seca (MS).	24
Tabela 2	Condições de tratamento do pergaminho.	31
Tabela 3	Rendimento em material modificado e imagens após o tratamento do pergaminho.	38
Tabela 4	Rendimento e imagens da celulose comercial (Cc), celulose extraída do pergaminho (Cp) e holocelulose extraída do pergaminho (H) segundo o item 3.2.2 e 3.2.1.	39
Tabela 5	Porcentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio para o pergaminho e para o pergaminho tratado.	40
Tabela 6	Porcentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio para a celulose comercial (Cc) e para celulose (Cp) e holocelulose (H) extraída do pergaminho segundo o item 3.2.2 e 3.2.1.	41
Tabela 7	Bandas características de espectro de FTIR da celulose.	44
Tabela 8	Valores de porcentagem de cristalinidade para o pergaminho e para o pergaminho submetido aos tratamentos.	48
Tabela 9	Porcentagem de grupos acetila para os materiais acetilados com anidrido acético (Ac).	60
Tabela 10	Porcentagens de grupos acetila para celulose e holocelulose acetilados com anidrido acético.	60
Tabela 11	Porcentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio para o pergaminho acetilado com anidrido acético.	62
Tabela 12	Porcentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio para a celulose comercial (Cc), celulose (Cp) e holocelulose (H) extraída do pergaminho esterificada com anidrido acético.	63
Tabela 13	Índice de cristalinidade dos materiais acetilados.	68
Tabela 14	Concentração de grupos carboxílicos para materiais esterificados com anidrido maleico.	81
Tabela 15	Concentração de grupos carboxílicos para materiais esterificados com anidrido maleico.	81
Tabela 16	Porcentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio para o pergaminho esterificado com anidrido maleico.	83
Tabela 17	Porcentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio para a celulose comercial (Cc) e celulose (Cp) e holocelulose (H) do pergaminho esterificada com anidrido maleico.	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Representação estrutura dos polímeros	18
Figura 2	Representação da formação da cadeia de celulose	20
Figura 3	Precusores primários da lignina	21
Figura 4	Representação estrutural de uma fibra vegetal. A imagem de MEV se refere à fibra de Eucalipto	22
Figura 5	Representação estrutura do grão de café	23
Figura 6	Esquema de reação da lignina com peróxido de hidrogênio	26
Figura 7	Esquema de reação de acetilação do material lignocelulósico (MLC) com anidrido acético.....	28
Figura 8	Esquema de esterificação do material lignocelulósico (MLC) com anidrido maleico	28
Figura 9	Equipamento utilizado na prensagem a quente dos painéis.....	34
Figura 10	Micrografia do pergaminho.....	56
Figura 11	Micrografia da celulose comercial (Cc) e da celulose (Cp) e holocelulose (H) extraída do pergaminho.....	56
Figura 12	Micrografia dos pergaminhos tratados	57
Figura 13	Representação do mecanismo de saponificação do acetato.....	59
Figura 14	Micrografia da celulose comercial (Cc) e da celulose comercial acetilada (Cc Ac).....	77
Figura 15	Micrografia da celulose extraída do pergaminho (Cp) e da celulose extraída do pergaminho acetilada (Cp Ac).....	77
Figura 16	Micrografia da holocelulose extraída do pergaminho (H) e da holocelulose extraída do pergaminho acetilada (H Ac).....	78
Figura 17	Micrografia dos materiais esterificados.....	79
Figura 18	Ocorrência de reações cruzadas na celulose esterificada com anidrido maleico	82
Figura 19	Micrografia da celulose comercial (Cc) e da celulose comercial esterificada com anidrido maleico (Cc MI)	96
Figura 20	Micrografia da celulose extraída do pergaminho (Cp) e da celulose extraída do pergaminho esterificada com anidrido maleico (Cp MI)	96
Figura 21	Micrografia da holocelulose extraída do pergaminho (H) e da holocelulose extraída do pergaminho esterificada com anidrido maleico (H MI)	97
Figura 22	Micrografia dos materiais esterificados com anidrido maleico	98
Figura 23	Micrografia dos compósitos. P/Ps-pergaminho natural e poliestireno; 3/Ps- material-tratado (H ₂ O ₂ 50%, 50°C, 1 h) e poliestireno; 3Ac/Ps-material tratado e acetilado (tratamento com H ₂ O ₂ 50%, 50°C, 1 h e acetilado com anidrido acético) e poliestireno	100

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1	Espectro na região do infravermelho do pergaminho	42
Gráfico 2	Espectro na região do infravermelho da celulose comercial (Cc) e da celulose extraída do pergaminho (Cp).....	43
Gráfico 3	Espectro na região do infravermelho da holocelulose extraída do pergaminho	44
Gráfico 4	Espectro de infravermelho do pergaminho e dos materiais obtidos após os vários tratamentos	45
Gráfico 5	Difratometria de raio-x do pergaminho.....	47
Gráfico 6	Difratograma de raio-x do pergaminho submetido a diversos tratamentos	47
Tabela 8	Valores de porcentagem de cristalinidade para o pergaminho e para o pergaminho submetido aos tratamentos	48
Gráfico 7	Análise termogravimétrica do pergaminho.....	49
Gráfico 8	Análise termogravimétrica da celulose comercial (Cc) e da celulose extraída do pergaminho (Cp)	50
Gráfico 9	Análise termogravimétrica da holocelulose	51
Gráfico 10	Análise termogravimétrica do pergaminho submetido a diversos tratamentos	52
Gráfico 11	DSC para a celulose comercial (Cc) e para celulose (Cp) e holocelulose (H) extraída do pergaminho	54
Gráfico 12	DSC do pergaminho submetido a diversos tratamentos	55
Gráfico 13	Espectro de infravermelho da celulose comercial (Cc) e da celulose comercial esterificada com anidrido acético (Cc Ac)	64
Gráfico 14	Espectro na região do infravermelho da celulose extraída do pergaminho (Cp) e da celulose extraída do pergaminho esterificada com anidrido acético (Cp Ac).....	64
Gráfico 15	Espectro na região do infravermelho da holocelulose extraída do pergaminho (H) e da holocelulose extraída do pergaminho esterificada com anidrido acético (H Ac).....	65
Gráfico 16	Espectro de infravermelho do pergaminho e dos materiais esterificados com anidrido acético	66
Gráfico 17	Difratometria de raio-x dos pergaminhos esterificados com anidrido acético	67
Gráfico 18	Análise termogravimétrica do pergaminho e do pergaminho esterificado com anidrido acético	69
Gráfico 19	Análise termogravimétrica da celulose comercial (Cc) e da celulose comercial esterificada com anidrido acético (Cc Ac)	70

Gráfico 20	Análise termogravimétrica da celulose extraída do pergaminho (Cp) e da celulose extraída do pergaminho esterificada com anidrido acético (Cp Ac).....	70
Gráfico 21	Análise termogravimétrica da holocelulose extraída do pergaminho (H) e da holocelulose esterificada com anidrido acético (H Ac).....	71
Gráfico 22	Análise termogravimétrica do pergaminho submetido a diversos tratamentos e esterificado com anidrido acético	72
Gráfico 23	DSC para celulose comercial (Cc), para a celulose comercial acetilada (Cc Ac).....	74
Gráfico 24	DSC para celulose extraída do pergaminho (Cp), para a celulose extraída do pergaminho acetilada (Cp Ac).....	75
Gráfico 25	DSC da holocelulose extraída do pergaminho (H) e da holocelulose extraída do pergaminho acetilada (H Ac)	75
Gráfico 26	DSC para os materiais acetilados.....	76
Gráfico 27	Espectro na região do infravermelho da celulose comercial (Cc) e da celulose comercial esterificada com anidrido maleico (Cc MI) .	85
Gráfico 28	Espectro na região do infravermelho da celulose extraída do pergaminho (Cp) e da celulose extraída do pergaminho esterificada com anidrido maleico (Cp MI)	86
Gráfico 29	Espectro na região do infravermelho da holocelulose (H) e da holocelulose esterificada com anidrido maleico (H MI)	86
Gráfico 30	Espectro na região do infravermelho do pergaminho e dos materiais esterificado com anidrido maleico.....	87
Gráfico 31	Análise termogravimétrica da celulose comercial (Cc) e da celulose comercial esterificada com anidrido maleico (Cc MI).....	88
Gráfico 32	Análise termogravimétrica da celulose extraída do pergaminho (Cp) e da celulose extraída do pergaminho esterificada com anidrido maleico (Cp MI).....	89
Gráfico 33	Análise termogravimétrica da holocelulose (H) e da holocelulose esterificada com anidrido maleico (H MI)	89
Gráfico 34	Análise termogravimétrica do pergaminho submetido a diversos tratamentos e esterificada com anidrido maleico	90
Gráfico 35	DSC da celulose comercial (Cc) e da celulose comercial esterificados com anidrido maleico (Cc MI).....	92
Gráfico 36	DSC da celulose extraída do pergaminho (Cp) e da celulose extraída do pergaminho esterificada com anidrido maleico (Cp MI).....	93
Gráfico 37	DSC da holocelulose (H) e da holocelulose esterificada com anidrido maleico (H MI)	94
Gráfico 38	DSC dos materiais esterificados com anidrido maleico.....	95

LISTA DE ABREVIATURAS

1	Pergaminho submetido ao tratamento 1
2	Pergaminho submetido ao tratamento 2
3	Pergaminho submetido ao tratamento 3
4	Pergaminho submetido ao tratamento 4
5	Pergaminho submetido ao tratamento 5
6	Pergaminho submetido ao tratamento 6
7	Pergaminho submetido ao tratamento 7
8	Pergaminho submetido ao tratamento 8
Ac	Esterificado com anidrido acético
Cc	Celulose comercial
Cp	Celulose extraída do pergaminho
GA	Grupo acetila
GC	Ganho de carbono
H	Holocelulose extraída do pergaminho
MI	Esterificado com anidrido maleico
MLC	Material lignocelulósico
P	Pergaminho
Ps	Poliestireno

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REFERENCIAL TEÓRICO	16
2.1	Compósito termoplástico lignocelulósico	16
2.2	Utilização de poliestireno como matriz do compósito	17
2.3	Fibras vegetais como reforço em matriz polimérica	19
2.4	Modificação química dos materiais lignocelulósicos	25
3	MATERIAL E MÉTODOS	29
3.1	Amostragem	29
3.2	Isolamento dos constituintes básicos do pergaminho	29
3.2.1	Isolamento da holocelulose	29
3.2.2	Isolamento da celulose	30
3.2.3	Determinação da hemicelulose	30
3.3	Modificação química do material lignocelulósico	30
3.3.1	Tratamento químico	31
3.3.2	Esterificação com anidrido acético	31
3.3.2.1	Determinação da porcentagem de grupos acetila	31
3.3.3	Esterificação com anidrido maleico	32
3.3.3.1	Determinação da concentração de grupos carboxílicos	33
3.4	Produção dos compósitos termoplásticos lignocelulósico	33
3.5	Caracterização do material lignocelulósico (pergaminho) quimicamente modificados	34
3.5.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	34
3.5.2	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)	35
3.5.3	Análise por difratometria de raios-X/ Método de pó	35
3.5.4	Análise elementar (CHN-O)	35
3.5.5	Análise termogravimétrica (TGA e DTG)	36
3.5.6	Análise calorimetria diferencial de varredura (DSC)	36
3.6	Caracterizações dos compósitos	36
3.6.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1	Ocorrência de modificação química	37
4.1.1	Tratamentos químicos	37
4.1.1.1	Análise de CHN-O	40
4.1.1.2	Análise por FTIR	41
4.1.1.3	Difratometria de raio-x	46
4.1.1.4	Análise Termogravimétrica	48
4.1.1.5	Análise de DSC	54
4.1.1.6	Microscopia eletrônica de varredura	55

4.1.2	Esterificação de material lignocelulósico	58
4.1.2.1	Esterificação com anidrido acético	59
4.1.2.1.1	Determinação da porcentagem de grupos acetila	59
4.1.2.1.2	Análise de CHN-O	61
4.1.2.1.3	Análise por FTIR	63
4.1.2.1.4	Análise Difratométrica de raio-x	67
4.1.2.1.5	Análise termogravimétrica	69
4.1.2.1.6	Análise DSC	74
4.1.2.1.7	Microscopia eletrônica de varredura	76
4.1.2.2	Esterificação com anidrido maleico	80
4.1.2.2.1	Análise de CHN-O	82
4.1.2.2.2	Análise por FTIR	84
4.1.2.2.3	Análise termogravimétrica	88
4.1.2.2.4	Análise de DSC	91
4.1.2.2.5	Análise de microscopia eletrônica de varredura	95
4.2	Compósitos	99
5	CONCLUSÕES	102
	REFERÊNCIAS	103

1 INTRODUÇÃO

Compósitos preparados com plástico e celulose vêm sendo estudados e constituem uma alternativa ambientalmente adequada para o uso destes resíduos, que podem ser aplicados em diversas áreas, desde a indústria automotiva e de embalagens até na construção civil.

Segundo John e Thomas (2008) hoje em dia, a indústria dos polímeros reforçados com fibras é um negócio que movimentava bilhões de dólares ao redor do mundo. Somente nos EUA, cerca de 400 mil toneladas de compósitos reforçados com lignocelulósicos foram utilizados no ano 2002 (JIANG; KAMDEM, 2004).

O interesse na utilização de materiais lignocelulósicos, principalmente de fibras vegetais como reforço em compósitos de matriz polimérica se dá devido a suas características como biodegradabilidade, abundância, baixo custo e baixa abrasividade e por serem provindas de fontes naturais renováveis (SAIN; PANTHAPULAKKAL, 2004).

No Sul de Minas Gerais, a cafeicultura dá origem a um elevado volume de resíduos, assim, o estudo dos resíduos lignocelulósicos provenientes do beneficiamento do café é de extrema importância.

Como os materiais lignocelulósicos e o plástico não são compatíveis, ou seja não se “ligam” durante a preparação do compósito, é necessário que essa ligação seja facilitada; é necessário aumentar a compatibilização dos dois componentes.

Os principais métodos utilizados para aumentar a compatibilidade fibra/matriz são: modificação química da matriz polimérica, modificação do agente de reforço e utilização de agentes interfaciais de acoplamento (LI; TABIL; PANIGRAHI, 2007).

Dentre as reações de modificação química dos materiais lignocelulósicos, a esterificação é uma das reações mais importante que envolve a substituição de grupos hidroxílicos por grupos mais hidrofóbicos, mais compatíveis com a matriz apolar.

Esse trabalho foi realizado com o objetivo principal de modificar quimicamente (hidrofobizar) os resíduos do beneficiamento do café a fim de torná-lo compatível com a matriz termoplástica apolar (PS) e conseqüentemente obter um compósito de alto desempenho.

Nesse contexto, esse trabalho tem como objetivos específicos (I) realizar tratamentos químicos: ácido, básico e com peróxido de hidrogênio, (II) avaliar o efeito dos diversos tratamentos químico no processo de esterificação com anidrido acético e maleico, (III) preparar compósitos utilizando os materiais que possivelmente apresentem menor hidrofilicidade e melhor compatibilidade com o poliestireno.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Compósito termoplástico lignocelulósico

De forma simplificada, pode-se dizer que materiais compósitos são aqueles constituídos pela combinação de pelo menos dois materiais, que após a mistura ainda pode ser perfeitamente identificados em sua massa, sendo as propriedades do compósito superiores a de seus constituintes em separados (SANTIAGO, 2002).

O uso de materiais lignocelulósicos como reforço em compósitos termoplástico foi introduzido na década de 60 e 70. Desde então, tem se utilizado compósitos termoplásticos para várias aplicações como acabamento de veículos (MADHOUSHI; NADALIZADEH; ANSELL, 2009), janela, portas, corrimão, decks (JIANG; KAMDEM, 2004) e construção civil (RODOLPHO JUNIOR; JOHN, 2006) onde propriedades mecânicas, térmicas e acústicas peculiares são relevantes.

Em um material compósito polimérico uma fase é constituída por um polímero (chamado de matriz) e outra é uma carga dispersa que, geralmente, atua como reforço. A matriz atua transferindo as tensões impostas para a fase reforço, além de ser quase sempre dominante na escolha da temperatura de processamento dos compósitos. A fase dispersa situa-se distribuída na matriz e é geralmente mais rígida e resistente, por isso atua como um reforço à matriz polimérica (CALLISTER, 2002; LEVY NETO; PARDINI, 2006).

Compósitos preparados com fibras naturais lignocelulósicas estão sendo amplamente reportados na literatura (BESSADOK et al., 2009; CANTERO et al., 2003; KADDAMI et al., 2006). A utilização destas fibras favorece aspectos ambientais e econômicos, e resulta em novos materiais com boas propriedades

mecânicas, o que permite diferentes aplicações (ABDUL-KHALIL et al., 2007; JOSHI et al., 2004).

Dias e Lahr (2004), Paiva, Trindade e Frollini (1999) e Zheng et al. (2007) citam que é crescente o interesse da utilização de matérias lignocelulósicas, principalmente de fibras vegetais como reforços em compósitos em matriz polimérica. O interesse por esses materiais lignocelulósicos está relacionado com as propriedades e características das fibras vegetais tais como, como baixo custo, baixa densidade, além de serem fontes renováveis, disponíveis, biodegradáveis, moldáveis entre outros.

Inúmeros aspectos devem ser observados no processamento de termoplástico com material lignocelulósico. Para Correa et al. (2003), Frollini, Leão e Mattoso (2000) e Stark e Scheneider (1996) um fator limitante no processo de obtenção do compósito termoplástico lignocelulósico é a temperatura de degradação da hemicelulose na faixa de 200-220 °C, exceto quando os tempos de resistências são minimizados. A exposição de resíduo lignocelulósicos acima dessa faixa libera voláteis, provoca descoloração, aparecimento de odor e fragilização de compósitos.

Segundo Rodolpho Junior e John (2006) essas limitações definem os tipos de termoplásticos que podem ser utilizados como matrizes poliméricas no sistema: termoplásticos tais como o policloreto de vinila (PVC), os polietilenos (PE), o polipropileno (PP) e o poliestireno (PS), dentre outros, polímeros que são processáveis a temperaturas compatíveis com os limites impostos pelo reforço lignocelulósico.

2.2 Utilização de poliestireno como matriz do compósito

Termoplásticos tais como o PVC, PE, PP e PS (Figura 1) correspondem a mais de 70% de todo o plástico consumido anualmente no mundo

(RODOLPHO JUNIOR; JOHN, 2006). O que causa grande preocupação com respeito ao descarte destes materiais na natureza. Esses polímeros não são biodegradáveis e levam cerca de 200 anos para se decompor.

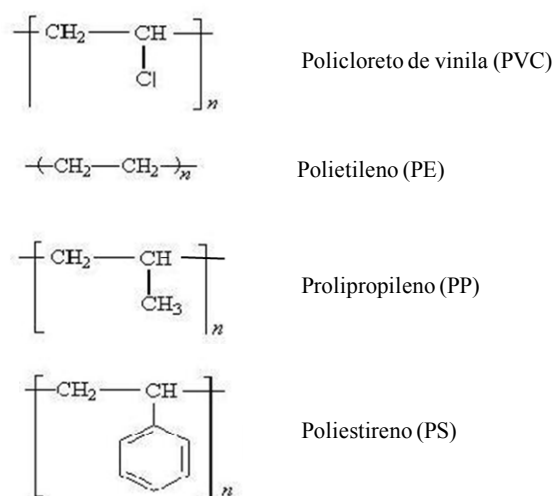


Figura 1 Representação estrutura dos polímeros

A reciclagem é uma importante forma de aproveitamento de matéria-prima abundante, porém, no Brasil o reaproveitamento desses materiais ainda é insuficiente e está relacionado, principalmente, ao mercado de trabalho informal (TOMASELLI, 1999).

Compósitos de fibras naturais com polímeros tanto termoplásticos como termorrígidos têm sido amplamente usados. As matrizes termoplásticas mais usadas são PP, PE e PS. Os termorrígidos, tais como poliéster, epóxi e fenólicos, também têm sido usados como matriz (SAIN et al., 2005). Comparadas com as termorrígidas, as matrizes termoplásticas possuem inúmeras vantagens. Isso inclui considerações como tempo de estocagem, moldagem, resistência, custo de

processamento, baixa densidade, transparência e possibilidade de reciclagem (FUNG et al., 2003).

Pesquisas vêm sendo direcionadas para a modificação de polímeros já existentes, resultando em compósitos poliméricos, através da incorporação de cargas (PAIVA; TRINDADE; GROLLINI, 2000).

Deste modo, é crescente o estudo de alternativas para reutilização de resíduos plásticos, principalmente do PS, que é utilizado na produção de inúmeras variedades de materiais descartáveis.

O PS comercial apresenta boas propriedades mecânicas e térmicas, além de boa resistência elétrica, o que torna interessante a sua utilização, ao invés de se desenvolver um novo polímero que pode ou não apresentar as propriedades desejadas.

A união dos materiais lignocelulósicos a uma matriz polimérica como o PS pode oferecer características vantajosas aos compósitos, tais como baixa densidade, degradabilidade, dureza, maior módulo de elasticidade em flexão e maior resistência ao impacto, mas em contrapartida, são de difícil compatibilização com materiais lignocelulósicos (BLEDZKI; GASSAN, 1999).

A escolha da fibra na fabricação de compósitos poliméricos depende da sua disponibilidade na região onde é produzida bem como das propriedades requeridas para aplicações específicas.

2.3 Fibras vegetais como reforço em matriz polimérica

É crescente o interesse na utilização de materiais lignocelulósicos, principalmente de fibras vegetais (sisal, juta, coco, banana, curauá), como reforço em compósitos de matriz termoplástica. Estes compósitos podem ser aplicados em diversas áreas, indústria automotiva (MADHOUSHI; NADALIZADEH; ANSELL, 2009), construção civil (RODOLPHO JUNIOR;

JOHN, 2006), embalagens e até para a fabricação de produtos de *design* interno e externo como, por exemplo, rodapés, cadeiras, *decks* e corrimãos, entre uma infinidade de outros produtos (JIANG; KAMDEM, 2004).

Materiais lignocelulósicos são constituídos basicamente de celulose, material orgânico mais abundante na terra, com uma produção anual de mais de 50 bilhões de toneladas (ARAÚJO; WALDMAN; PAOLI, 2008). A unidade repetitiva da celulose é composta por duas moléculas de glicose eterificadas por ligações β -1,4-glicosídicas (Figura 2). Esta unidade repetitiva, conhecida como celobiose, contém seis grupos hidroxila que estabelecem interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermolecular. Devido a essas ligações de hidrogênio há uma forte tendência de a celulose formar cristais que a tornam completamente insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos.

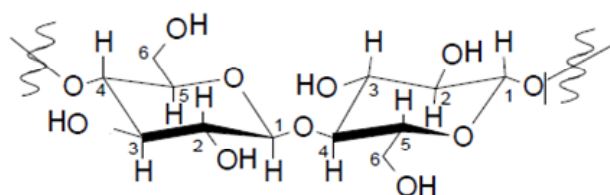


Figura 2 Representação da formação da cadeia de celulose

As hemiceluloses consistem de vários monossacarídeos polimerizados, incluindo carboidratos de cinco carbonos (como xilose e arabinose), carboidratos de seis carbonos (como galactose, glucose e manose), ácido 4-O-metil glucurônico e resíduos de ácido galactorônico. As hemiceluloses são bastante hidrofílicas, contém considerável grau de ramificação entre suas cadeias, com natureza altamente amorfa e DP (grau de polimerização) variando entre menos de 100 a no máximo 200 (YANG; WYMAN, 2008).

A lignina está associada com a celulose e a hemiceluloses na composição dos materiais lignocelulósicos. A lignina é um material hidrofóbico com

estrutura tridimensional, altamente ramificada, podendo ser classificada como um polifenol, o qual é constituído por um arranjo irregular de várias unidades de fenilpropano que pode conter grupos hidroxila e metoxila como substituintes no grupo fenil (Figura 3).

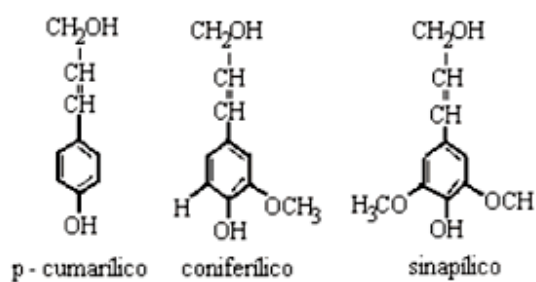


Figura 3 Precursores primários da lignina

A organização mais comum de uma fibra vegetal está apresentada na Figura 4.

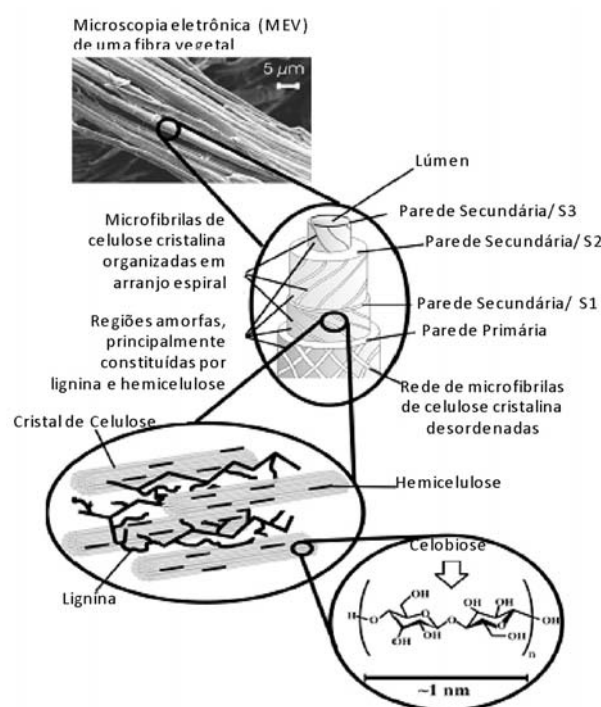


Figura 4 Representação estrutural de uma fibra vegetal. A imagem de MEV se refere à fibra de Eucalipto
Fonte: Silva e Almeida (2009)

Dentre os resíduos lignocelulósicos gerados em grande quantidade no Brasil têm-se os de café. A colheita e beneficiamento desse grão geram como resíduos sólidos, galhos, troncos, casca, palha, pergaminho, defeito PVA, borra, produção de café solúvel dentre outros, além de águas residuárias

Estima-se para 2011, uma safra de 2,5 milhões de toneladas de café, sendo Minas Gerais responsável por mais de 50% da produção do país (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB, 2010).

No processo de beneficiamento dos grãos de café, cerca de 50% em massa destes são considerados resíduos (BRAHAN; BRESSANI, 1978). Assim,

com o aumento da produtividade, crescem também as preocupações com a quantidade de resíduos agroindustriais produzidos anualmente.

Segundo Caielli (1984), a maioria das pesquisas realizadas com o resíduo de café foi feita com a polpa, e, em um número muito menor, com o pergaminho.

Conhecido como “casquinha” por ser uma película anatômica que envolve o grão, (Figura 5), o pergaminho é parte do resíduo gerado pelo beneficiamento do café, obtido quando a despolpa é feita por via úmida.

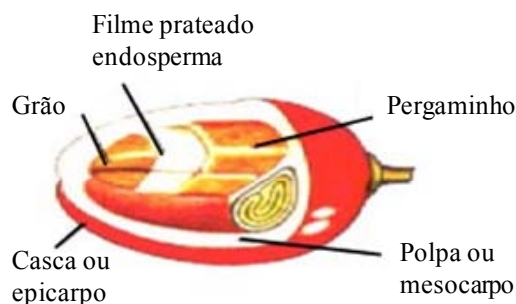


Figura 5 Representação estrutura do grão de café

Segundo Brum et al. (2008), o pergaminho se caracteriza quimicamente pelo seu alto teor de fibra bruta. As fibras vegetais podem ser consideradas como compósitos de fibrilas de celulose mantidas coesas por uma matriz constituída de lignina e hemiceluloses (JAYARAMAN, 2003). Além destes componentes são encontrados compostos inorgânicos e moléculas extraíveis com solventes orgânicos, como pectinas, carboidratos simples, terpenos, alcalóides, saponinas, polifenólicos, gomas, resinas, gorduras e graxas, entre outros (ARAÚJO; WALDMAN; PAOLI, 2008; MOHAN; PITTMAN JUNIOR; STEELE, 2006), como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 Teores dos constituintes do pergaminho em porcentagem (%) e em mg/kg (ppm). Dados baseados nos teores de matéria seca (MS)

Composição	Pergaminho
Celulose (%)	41,2
Lignina insolúvel(%)	20,5
Lignina solúvel (%)	1,5
Hemiceluloses (%)	34,8
Extrativos (%)	7,0
Cinza (%)	1,4
Matéria seca (MS) (%)	93,0
Tanino condensado (%)	0,7
Nitrogênio (%)	0,6
P (%)	0,0
K (%)	0,4
Ca (%)	0,1
Mg (%)	0,03
S (%)	0,1
B (ppm)	3,9
Cu (ppm)	7,0
Mn (ppm)	17,5
Zn (ppm)	7,1
Fe (ppm)	137,6

Fonte: Brum (2007)

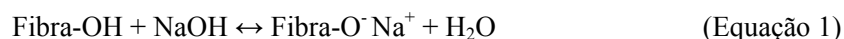
Sabe-se que as fibras de celulose são empregadas como enchimento biodegradável, devido suas propriedades mecânicas e físicas. Portanto o alto teor de celulose no pergaminho torna-o bastante promissor para a produção de compósitos.

Contudo, termoplásticos são apolares e, portanto, quimicamente incompatíveis com o material lignocelulósico, que é polar devido à presença dos grupos hidroxila. Assim, é necessário a hidrofobização (modificação química) do material lignocelulósico.

2.4 Modificação química dos materiais lignocelulósicos

Ao se trabalhar com fibras vegetais como reforço sempre há uma preocupação sobre o comportamento e as propriedades do compósito produzido. Em alguns estudos utilizando a fibra *in natura*, o compósito produzido é degradado facilmente formando fissuras, devido o ataque químico dos componentes da matriz polimérica à lignina e as hemiceluloses. Alguns tratamentos químicos são eficientes no isolamento das nanofibras de celulose, pois ocorrem com a remoção de lignina, hemiceluloses e outros componentes.

Existem vários tratamentos na literatura (GEORGE; SREEKALA; THOMAS, 2001; LI; TABIL; PANIGRAHI, 2007; WAMBUA; IVENS; VERPOEST, 2003). Um deles é o tratamento alcalino, referido em alguns trabalhos como mercerização (QIN et al., 2008; ROSA et al., 2010). Nestes sistemas ocorre a quebra das ligações de hidrogênio que unem as cadeias de celulose, conferindo uma superfície mais rugosa que auxilia no ancoramento mecânico. Neste processo ocorre remoção de lignina, hemiceluloses e outros componentes da fibra. Dependendo das condições a remoção pode ser desde branda até a degradação. Fatores como concentração da solução, proporção fibra/solução, tempo de exposição e temperatura são bastante estudados (GHALI et al., 2008; PAUL et al., 2008; ZULUAGA et al., 2009). A reação é a que segue:



Outro tratamento, utilizado para separar os componentes dos materiais lignocelulósicos em indústrias de papel e celulose, é a polpação e o branqueamento. A polpação consiste em tratamento com Na_2S e NaOH para remover lignina do material e obter a celulose. O processo seguinte é o

branqueamento que utiliza H_2O_2 , O_2 , ClO_2 , dentre outros reagentes, para remover a lignina residual da polpa.

Ao se aplicar peróxido de hidrogênio à fibra há eliminação de componentes que conferem a cor natural. Pode ocorrer a quebra da macromolécula da lignina formando moléculas menores (Figura 6).

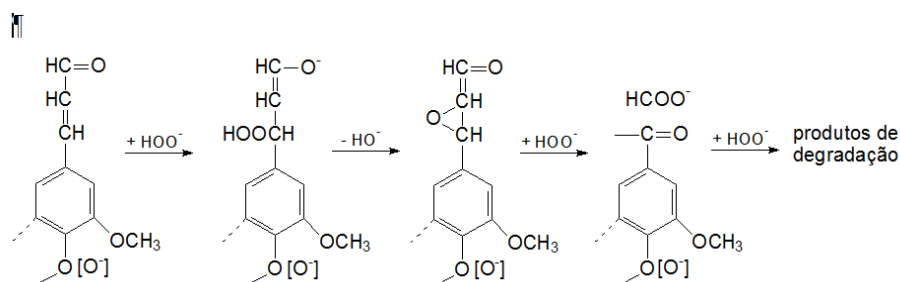


Figura 6 Esquema de reação da lignina com peróxido de hidrogênio

Dependendo das condições de reação a fibra pode permanecer ainda com alguns traços de resíduos, como hemiceluloses e lignina. Vários fatores, tais como o uso de outra solução em conjunto com o H_2O_2 , a concentração, o tempo de exposição e a temperatura são investigados (GHALI et al., 2008; ZULUAGA et al., 2009).

No tratamento ácido, hidrólise ácida, os íons hidrônio atacam as regiões amorfas das fibras, liberando a região cristalina e causando o aumento da sua acessibilidade (KAMEL, 2007; ROSA et al., 2010).

Os componentes das fibras naturais, principalmente a celulose, proporcionam um caráter altamente hidrofílico às fibras naturais, resultando em uma fraca compatibilidade na preparação de compósitos com matrizes termoplásticas de caráter apolar. Esta incompatibilidade entre fibras hidrofílicas e matrizes hidrofóbicas gera uma fraca interface fibra/matriz com baixa resistência a absorção de umidade (BLEDZKI; GASSAN, 1999). Estas características reduzem o potencial das fibras naturais como reforço de

polímeros, sendo que a modificação física, química, ou a introdução de agentes de acoplamentos resulta em uma maior adesão na interface fibra matriz destes sistemas (LI; TABIL; PANIGRAHI, 2007).

Essa compatibilização pode ser favorecida, por exemplo, através da hidrofobização (modificação química) dos materiais lignocelulósicos.

Dentre as reações de modificação química dos materiais lignocelulósicos, o tipo de reação mais importante é aquela que envolve a substituição de grupos hidroxílicos por grupos mais hidrofóbicos. Nesse sentido, a esterificação é uma das principais reações que ocorrem com esses grupos hidroxilas. A esterificação conduz a uma baixa polaridade, ocasionando em uma maior compatibilidade entre o material lignocelulósico e a matriz termoplástica apolar. Tais efeitos melhoram a eficiência da interface em transferir a carga aplicada entre o material lignocelulósico e o termoplástico (GODARA et al., 2009).

A modificação química da celulose através da reação com anidridos tem sido amplamente estudada (CORTI; BOTARO; GIL, 2004; KARNITZ JUNIOR et al., 2007; MALLON; HILL, 2002). Os anidridos acéticos e maleico como agentes esterificantes de materiais lignocelulósicos apresentam grandes vantagens em termos de custo e eficiência, além de serem utilizados em larga escala industrial.

Segundo Bessadok et al. (2009), as modificações químicas diminuem a hidrofiliabilidade dos materiais lignocelulósicos e melhoram a interface entre as fibras e a matriz polimérica apolar. Estudos realizados com anidrido acético (KHALIL et al., 2001) e anidrido maleico (CANTERO et al., 2003), confirmam a eficiência das reações de acetilação (Figura 7) e carboxilação (Figura 8), respectivamente.

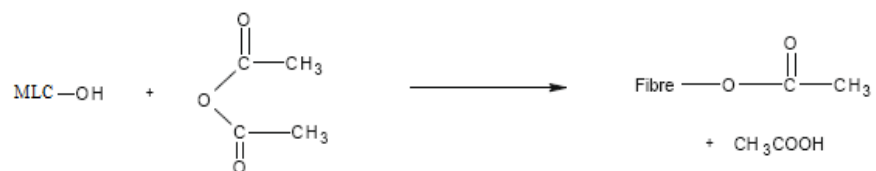


Figura 7 Esquema de reação de acetilação do material lignocelulósico (MLC) com anidrido acético

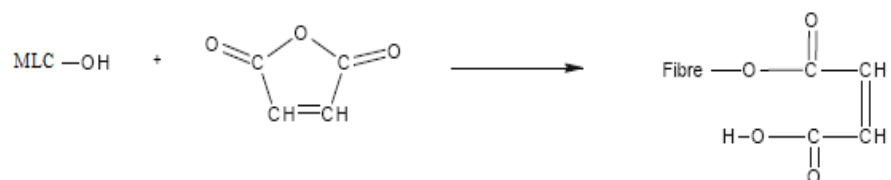


Figura 8 Esquema de esterificação do material lignocelulósico (MLC) com anidrido maleico

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Amostragem

A fonte de fibras utilizada foi o resíduo do beneficiamento do café (pergaminho), obtido das fazendas da EPAMIG (Machado – MG). Os resíduos secos coletados foram moídos e peneirados. Apenas a fração que passou pela peneira de 40 mesh e fica retida na de 60 mesh (granulometria entre 2,5 e 4,2 mm) foi utilizada.

A celulose comercial (Cellulose Microcristaline powder da marca Sigma-Aldrich) também foi utilizada neste trabalho a fim de comparações.

Para o preparo dos compósitos foram recolhidos copos descartáveis de poliestireno usados na própria universidade.

3.2 Isolamento dos constituintes básicos do pergaminho

3.2.1 Isolamento da holocelulose

O teor de holocelulose foi obtido seguindo-se o procedimento de Browning (1963). Cerca de 2 g (com precisão de 0,1 mg) do material previamente seco à 105 °C foi colocado em um erlenmeyer de 125 mL juntamente com 2 mL de uma solução de clorito de sódio 30% (m/v) e 2 mL de uma solução de ácido acético 1:5 (v/v). O erlenmeyer foi tampado com outro de 25 mL invertido e o conjunto colocado em banho termostaticado a $70 \pm 5^\circ\text{C}$. A cada 45 minutos repetiu-se a adição de clorito de sódio e ácido acético totalizando 5 vezes. A mistura foi resfriada lentamente até 5°C e filtrada em cadinho de vidro com placa porosa, previamente tarado. O resíduo sólido (holocelulose) foi lavado

exaustivamente com água fria e uma vez com metanol, e posteriormente seco em estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ até peso constante.

3.2.2 Isolamento da celulose

O teor de celulose foi determinado seguindo-se procedimento descrito por Kennedy, Phillips e Williams (1987). Foi pesado cerca de 1 g com precisão de 0,1 mg da holocelulose seca obtida no item 3.2.1 e foram adicionados 15 mL de KOH 24%. A mistura foi mantida sob agitação à temperatura ambiente durante 15 h e, em seguida, filtrada em cadinho de vidro com placa porosa previamente tarado. O resíduo sólido resultante (celulose) foi lavado com duas porções de ácido acético 1% (v/v) e água destilada até a neutralidade do filtrado, e por último, com etanol. A celulose foi então seca em estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ até peso constante.

3.2.3 Determinação da hemicelulose

A determinação de hemiceluloses foi feita por diferença entre a quantidade de holocelulose e a quantidade de celulose.

3.3 Modificação química do material lignocelulósico

O preparo dos compósitos constituiu, primeiramente, na modificação química do pergaminho para sua hidrofobização.

A modificação química do pergaminho consta de tratamentos químicos com ácido, base ou peróxido de hidrogênio, seguido de esterificações com anidrido acético ou anidrido maleico.

3.3.1 Tratamento químico

O pergaminho foi submetido a diversos tratamentos, de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2 Condições de tratamento do pergaminho

Materiais	Condições
P	Natural
1	H ₂ O ₂ 50% a 90°C por 5h
2	H ₂ O ₂ 50% a 50°C por 1h
3	H ₂ O ₂ 30% a 90°C por 2h
4	H ₂ O ₂ 50% a 90°C por 5h seguido NaOH (pH=12) a 50°C por 2h
5	HCl (pH=2) por 2h
6	NaOH (pH=12) por 2h
7	H ₂ O ₂ 30% a 90°C por 5h
8	H ₂ O ₂ 30% a 50°C por 1h

3.3.2 Esterificação com anidrido acético

Em balão de fundo redondo acoplado a um condensador de refluxo foram adicionados 5g do pergaminho juntamente com 100 mL de anidrido acético (Vetec) e o catalisador Bromosuccinamida-N (Vetec) 0,5% (m/v). Essa mistura foi aquecida em banho de óleo, a 120° C por quatro horas. O material acetilado foi filtrado e lavado exaustivamente com álcool etílico e acetona e em seguida seco a temperatura ambiente.

3.3.2.1 Determinação da porcentagem de grupos acetila

A determinação da porcentagem de grupos hidroxilas no pergaminho modificado quimicamente foi determinada segundo a metodologia de Puleo,

Paul e Kelley (1989). Após adicionar 5 mL de NaOH 0,25 mol L⁻¹ e 5 mL de etanol a 0,1 g de acetato produzido, a mistura foi deixada em repouso. Após 24 h foram adicionados 10 mL de ácido clorídrico 0,25 mol L⁻¹ e deixado em repouso por mais 30 minutos. Em seguida, a solução foi titulada com NaOH 0,25 mol L⁻¹ padronizado com biftalato de potássio, utilizando fenolftaleína como indicador. Esse procedimento foi realizado em triplicata.

Para o cálculo da porcentagem de grupos acetila utilizou-se a equação 2:

$$\% \text{GA} = \frac{[(Vb_i + Vb_f) M_b - (V_a \times M_a)] \text{MM} \times 100}{m_{ac}} \quad \text{Equação 2}$$

Em que:

%GA: porcentagem de grupos acetila

Vb_i: volume de hidróxido de sódio adicionado (mL)

Vb_f: Volume de hidróxido de sódio obtido na titulação (mL)

M_b: molaridade do hidróxido de sódio (mol L⁻¹)

V_a: volume de ácido clorídrico adicionado (mL)

M_a: molaridade do ácido clorídrico (mol L⁻¹)

MM: massa molar dos grupos acetila (g mol⁻¹)

m_{ac}: massa de acetato utilizada (g)

3.3.3 Esterificação com anidrido maleico

O pergaminho foi esterificado com anidrido maleico segundo a metodologia de Cantero et al. (2003). Em um balão de fundo redondo acoplado a um condensador de refluxo foram adicionados o anidrido maleico (Vetec) e o pergaminho (10%). O anidrido maleico foi dissolvido em acetona (proporção 25:1 v/m). Essa mistura foi aquecida em banho de óleo, 50 °C por vinte e quatro

horas. O material carboxilado foi filtrado e lavado exaustivamente com álcool etílico e acetona e em seguida seco a temperatura ambiente.

3.3.3.1 Determinação da concentração de grupos carboxílicos

A determinação da concentração de grupos carboxílicos no pergaminho modificado quimicamente foi determinado através de uma retro-titulação, segundo Vieira et al. (2010). Foram adicionados a 0,1g de cada material, 100 mL de solução de NaOH 0,4 gL⁻¹ e esta mistura foi mantida sob agitação por 1 hora. O material resultante foi filtrado e três alíquotas de 20 mL foram tituladas com solução de HCl 0,365 gL⁻¹. A concentração de grupos carboxílicos foi calculado pela equação 3:

$$C_{\text{COOH}} = \frac{(C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}) - (5 \times C_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}})}{m_{\text{mod}}} \quad \text{Equação 3}$$

Em que:

C_{NaOH} : concentração de NaOH (gL⁻¹)

C_{HCl} : concentração de HCl (gL⁻¹)

V_{NaOH} : volume inicial de NaOH (L)

V_{HCl} : volume de HCl titulado (L)

m_{mod} : massa do pergaminho modificado quimicamente (g).

3.4 Produção dos compósitos termoplásticos lignocelulósico

Para a fabricação dos compósitos foram utilizados os materiais que apresentaram modificações químicas significativas. Os compósitos foram preparados na razão 1:4,5 (pergaminho/poliestireno).

Os painéis foram produzidos com dimensões finais de 12 cm de largura, 5 cm de comprimento, 0,3 cm de espessura e densidade igual a 0,61 g/cm³.

O colchão de partículas foi formado manualmente, utilizando-se um molde com dimensões 12 x 5 cm, onde as partículas foram distribuídas.

A prensagem a quente foi realizada em uma prensa hidráulica automática, modelo MA 098 (Figura 9). A temperatura de prensagem foi de 200 °C durante 8 minutos, empregando-se uma pressão de 8 kgf/cm².



Figura 9 Equipamento utilizado na prensagem a quente dos painéis

3.5 Caracterização do material lignocelulósico (pergaminho) quimicamente modificados

3.5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As morfologias superficiais dos materiais modificados foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um aparelho LEO EVO 40XVP, empregando tensão de 25kV. As amostras foram montadas sobre uma plataforma de alumínio, usando fita de carbono dupla face, sendo, em seguida, cobertas com uma fina camada de ouro em evaporador (Balzers SCD 050).

3.5.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Os materiais modificados foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), as análises foram realizadas em equipamento Digilab Excalibur, série FTS 3000, na faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram preparadas em forma de pastilhas de KBr

3.5.3 Análise por difratometria de raios-X/ Método de pó

Os difratogramas de raios-X dos materiais modificados foram obtidos utilizando-se um difratômetro da Phillips PW1800, com variação angular (2θ) de 5° a 30°, empregando radiação $K\alpha$ de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

A cristalinidade da celulose foi encontrada de acordo com um método empírico desenvolvido por Segal et al. (1959), no qual, por meio das medidas das intensidades I_{002} da reflexão (002), (2θ entre 22 e 23°), e da amorfa I_{am} , medida em $2\theta = 18^\circ$, foi definido um índice de cristalinidade K dado pela equação 4.

$$K = \frac{I(\sim 22/23^\circ) - I(18^\circ)}{I(\sim 22/23^\circ)} \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

3.5.4 Análise elementar (CHN-O)

Aproximadamente 3 mg de cada material modificado foi analisado quanto aos teores dos elementos C, H, N e S em um aparelho FLASH EA série 1112. O teor de oxigênio foi obtido por diferença.

3.5.5 Análise termogravimétrica (TGA e DTG)

As análises termogravimétricas dos materiais modificados foram realizadas em um analisador termomecânico SHIMADZU DTG 60AH. Foram utilizados aproximadamente 5 mg de cada amostra, sendo estas aquecidas a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de 30°C a 620°C , sob fluxo de ar.

3.5.6 Análise calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Os materiais modificados foram submetidos à análise de DSC, realizada em um analisador termomecânico SHIMADZU DSC-60A. Foram utilizados aproximadamente 5 mg de cada amostra, sendo estas aquecidas a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de 30°C a 500°C , sob fluxo de nitrogênio.

3.6 Caracterizações dos compósitos

3.6.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As morfologias superficiais dos materiais modificados foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um aparelho LEO EVO 40XVP, empregando tensão de 25kV. As amostras foram montadas sobre uma plataforma de alumínio, usando fita de carbono dupla face, sendo, em seguida, cobertas com uma fina camada de ouro em evaporador (Balzers SCD 050).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Ocorrência de modificação química










A primeira parte deste trabalho foi realizar diversos tratamentos químicos no pergaminho (material lignocelulósico) com o objetivo de deixar a celulose mais acessível à modificação química. Em segundo lugar, foi estudado o efeito desses diversos tratamentos no processo de esterificação do pergaminho. A introdução de novos grupos funcionais, como grupos acetila e carboxílicos, pela modificação química do pergaminho, foi realizada com a finalidade de tornar o material lignocelulósico menos hidrofílico e mais hidrofóbico. O aumento da hidrofobicidade deixa o material mais compatível com o termoplástico.

Por último, foram avaliadas as propriedades dos compósitos termoplásticos lignocelulósicos preparados com o pergaminho modificado e poliestireno.

4.1.1 Tratamentos químicos

O pergaminho foi submetido a diversos tratamentos: básicos, ácidos e com peróxido de hidrogênio, e a ocorrência da modificação química após os tratamentos pode ser vista claramente observando as imagens presentes na Tabela 3.

Tabela 3 Rendimento em material modificado e imagens após o tratamento do pergaminho

Materiais	Condições	Rendimento (%)	Imagens
P	Natural	—	
1	H ₂ O ₂ 50% a 90°C por 5h	34,1	
2	H ₂ O ₂ 50% a 50°C por 1h	89,2	
3	H ₂ O ₂ 30% a 90°C por 2h	61,8	
4	H ₂ O ₂ 50% a 90°C por 5h seguido NaOH (pH=12) a 50°C por 2h	34,1	
5	HCl(pH=2) por 2h	87,7	
6	NaOH (pH=12) por 2h	80,1	
7	H ₂ O ₂ 30% a 90°C por 5h	34,9	
8	H ₂ O ₂ 30% a 50°C por 1h	90,6	




Observa-se perda de massa para todos os materiais submetidos aos tratamentos químicos. Segundo Ibrahim et al. (2010) e Liu et al. (2004), essa perda de massa está relacionada com a remoção parcial de hemiceluloses, lignina e outros componentes; dependendo das condições de tratamento utilizadas (ZULUAGA et al., 2009).

Ao comparar o tratamento 1 com o 7 e o tratamento 2 com o 8, observa-se que a porcentagem de peróxido de hidrogênio utilizada não altera o rendimento. Já o tempo de reação é uma variável que altera o rendimento. Comparando-se o tratamento 3 com o 7, pode se observar que quanto maior o tempo de reação, menor o rendimento em material modificado.

Os valores de rendimento para os tratamentos 1 e 4 são os mesmos, mostrando que o tratamento com NaOH após o H_2O_2 não altera a massa do material modificado.

O tratamento básico (6) resulta em rendimento menor que o tratamento ácido (5).

Tabela 4 Rendimento e imagens da celulose comercial (Cc), celulose extraída do pergaminho (Cp) e holocelulose extraída do pergaminho (H) segundo o item 3.2.2 e 3.2.1

Materiais	Rendimentos (%)	Imagens
Cc	—	
Cp	33,3	
H	77,8	

Ao comparar as imagens da Tabela 3 e 4, observa-se que os tratamentos 1, 4 e 7 apresentam materiais mais semelhantes à imagem da celulose comercial.

4.1.1.1 Análise de CHN-O

Os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio presente no material lignocelulósico podem ser conhecidos através da análise elementar.

As análises de CHN-O do pergaminho e do pergaminho tratado em diferentes condições são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 Porcentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio para o pergaminho e para o pergaminho tratado

Materiais	%C	%H	%N	%O
P	49,516	6,292	0,403	43,789
1	44,828	6,561	0,081	48,430
2	47,353	6,005	0,252	46,390
3	46,930	6,328	0,131	46,611
4	43,952	6,548	0,061	49,439
5	49,797	6,353	0,342	43,508
6	49,224	6,358	0,232	44,186
7	44,194	6,672	0,111	50,023
8	46,245	5,799	0,210	47,746

Os tratamentos 1, 4 e 7 apresentam resultados semelhantes entre si e diferem do restante.

Os resultados obtidos na Tabela 5 corroboram com os resultados apresentados na Tabela 3, mostrando que o tratamento básico após o tratamento com peróxido de hidrogênio aparentemente não altera o material (comparando-se 1 e 4). Além disso, esses resultados também mostram que a porcentagem de peróxido de hidrogênio 30 ou 50%, não influencia no tratamento (comparando-se 1 com 7 e 2 com 8).

A diminuição da porcentagem de carbono e o aumento da porcentagem de oxigênio ocorrida para a maioria dos tratamentos é um indicio que os tratamentos realmente provocam a hidrólise e a degradação da lignina. As hemiceluloses, por serem uma fração amorfa e possuírem um baixo grau de polimerização, também devem ter sido removidas durante os tratamentos, contribuindo com a diminuição da porcentagem de carbono.

Os materiais submetidos aos tratamentos 5 e 6 apresentam análise elementar semelhante ao pergaminho, como observado na Tabela 5.

Pelas análises de CHN-O da celulose comercial (Cc) e da celulose (Cp) e holocelulose (H) extraída do pergaminho apresentadas na Tabela 6, pode-se observar que o tratamento 1, 4 e 7 apresentam valores de % de C, H, N e O semelhantes à da celulose extraída do pergaminho (Cp). Os materiais, 1, 4 e 7 foram submetidos a tratamentos utilizando temperatura de 90 °C

Tabela 6 Porcentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio para a celulose comercial (Cc) e para celulose (Cp) e holocelulose (H) extraída do pergaminho segundo o item 3.2.2 e 3.2.1

Materiais	%C	%H	%N	%O
Cc	41,390	6,184	0,010	52,416
Cp	42,110	6,349	0,010	51,531
H	43,100	5,832	0,090	50,978

4.1.1.2 Análise por FTIR

A técnica de infravermelho pode ser usada como ferramenta para compreender a estrutura do material lignocelulósico, mostrando informações sobre grupos químicos presentes nos seus constituintes básicos. O espectro na região do infravermelho do pergaminho pode ser observado no Gráfico 1.

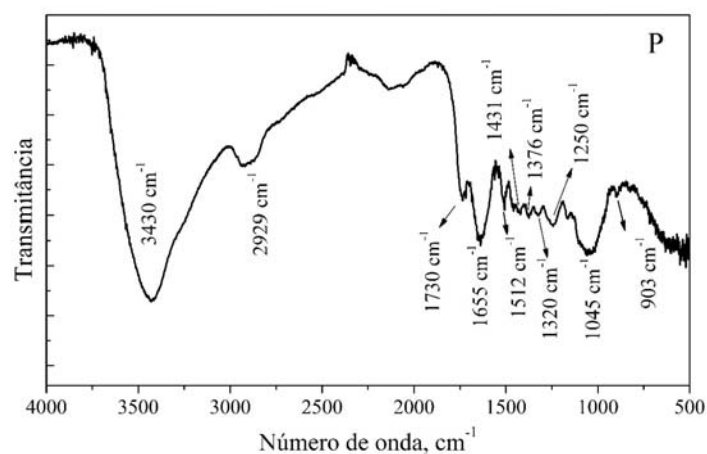


Gráfico 1 Espectro na região do infravermelho do pergaminho

A banda que aparece no espectro do pergaminho, na região de 3.430cm^{-1} , indica a presença de grupos hidroxilas. Segundo Castro (2003), a banda observada na região 2.929cm^{-1} é atribuída a estiramento vibracional simétrico e assimétrico de grupos CH_2 .

Estiramento axial de grupos carboxílicos da estrutura da lignina pode ser observado no espectro de infravermelho do pergaminho pela presença de uma banda entre $1.730 - 1.740\text{cm}^{-1}$.

No espectro do pergaminho observa-se uma banda intensa entre $1.000 - 1.050\text{cm}^{-1}$ devido aos estiramentos do grupo C-O da celulose, hemiceluloses e lignina ou C-O-C da celulose e hemiceluloses.

Segundo Hergert (1971), as bandas em 1.512 e 1.431cm^{-1} , que aparecem no espectro do pergaminho estão relacionadas às vibrações do anel aromático de ligninas e são específicas de anéis do tipo guaiacílicos. Para Abreu e Oertel (1999) os sinais entre 1.320 e 1.330cm^{-1} se referem a vibrações do anel guaiacil-siringílico e as bandas entre 1.250 e 1.270cm^{-1} de anéis guaiacílicos.

Em 903 cm^{-1} , observa-se o aparecimento de uma banda com baixa intensidade, que está relacionada à celulose. As bandas observadas abaixo de 1.000 cm^{-1} são, geralmente, associadas à absorção de grupos hidroxílicos da celulose (CASTRO, 2003).

Os espectros da celulose comercial e da celulose extraída do pergaminho podem ser observados no Gráfico 2.

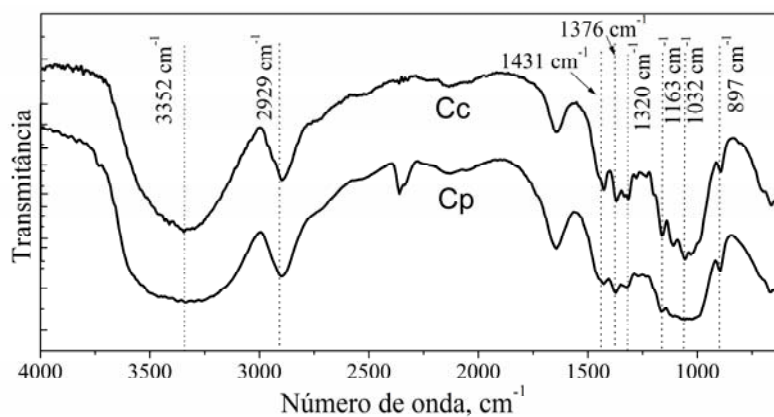


Gráfico 2 Espectro na região do infravermelho da celulose comercial (Cc) e da celulose extraída do pergaminho (Cp)

Observar-se que o espectro da celulose extraída do pergaminho é semelhante ao espectro da celulose comercial, apresentando bandas características (Tabela 7), o que evidencia a eficiência da extração da celulose pelo método descrito por Kennedy, Phillips e Williams (1987).

Tabela 7 Bandas características de espectro de FTIR da celulose

Banda	Atribuição
3352 cm^{-1}	estiramento ligação OH
2901 cm^{-1}	estiramento CH
1431 cm^{-1}	deformação CH_2 simétrico de C(6)
1376 cm^{-1}	deformação da ligação C-H
1320 cm^{-1}	deformação CH_2 em C(6)
1163 cm^{-1}	estiramento COC em ligação β -glucosídica
1032 cm^{-1}	estiramento CO em C(6)
897 cm^{-1}	estiramento da ligação glucosídica de COC, CCO e CCH de C(5) e C(6)

Fonte: Oh et al. (2005)

A eficiência do isolamento da holocelulose pelo procedimento descrito por Browning (1963) pode ser confirmado por bandas características (Tabela 7) presentes no espectro apresentado no Gráfico 3.

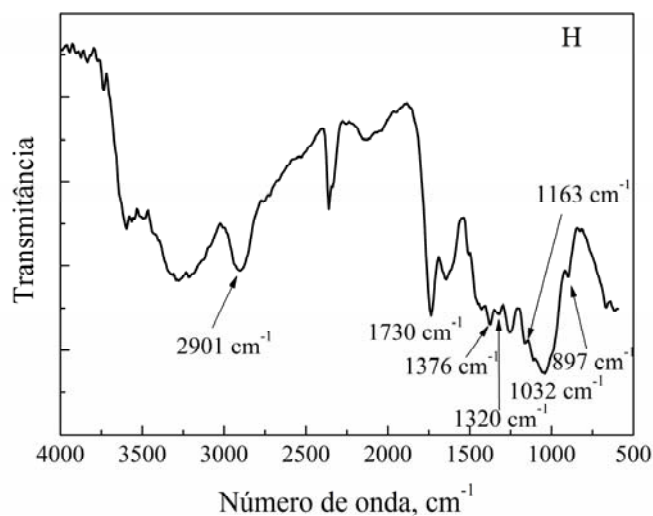


Gráfico 3 Espectro na região do infravermelho da holocelulose extraída do pergaminho

No Gráfico 4 mostra os espectros de FTIR dos materiais obtidos após os vários tratamentos do pergaminho.

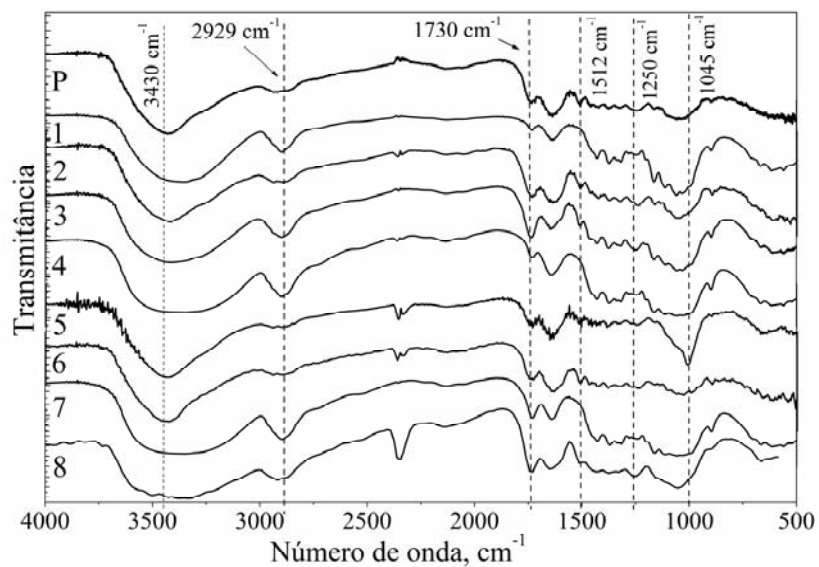


Gráfico 4 Espectro de infravermelho do pergaminho e dos materiais obtidos após os vários tratamentos

Uma análise cuidadosa dos espectros revelam alterações de grupos funcionais após o tratamento do pergaminho. Segundo Oh et al. (2005), todas as bandas são influenciadas pelas transformações relacionadas a mudanças de ligações intra e intermoleculares.

Observa-se que a banda em 2929 cm^{-1} , referente ao estiramento C-H de vibração em celulose e hemiceluloses, é menor para alguns tratamentos (5 e 6), indicando que parte das hemiceluloses são removidas. O mesmo já foi observado para outras fibras após receber tratamento básico (IBRAHIM et al., 2010), ácido e peróxido de hidrogênio (PEREIRA, 2010).

A diminuição da intensidade da banda em 1730 cm^{-1} pode ser vista claramente no espectro do material 1 e 4. Esta banda corresponde a estiramentos axial de C=O de ácido carboxílicos ou de éster e para Ibrahim et al. (2010) e Liu et al. (2004), a diminuição desta banda infere à remoção de hemiceluloses.

Para todos os tratamentos observa-se a diminuição ou o desaparecimento da banda em 1512 cm^{-1} , atribuídas à vibração do anel de benzeno na lignina. Segundo Ibrahim et al. (2010), o desaparecimento ou a diminuição de intensidade desta banda indica a remoção de lignina. Para Pereira (2010), isso ocorre porque o tratamento com peróxido de hidrogênio removem componentes que envolvem as fibras, na maior parte lignina e hemiceluloses.

Observa-se ainda, redução da banda em 1250 cm^{-1} , referente a estiramento C-O vibração do grupo acetila de lignina.

A banda em 1045 cm^{-1} presente nos espectros do pergaminho e do pergaminho submetido a diversos tratamentos é referente à ligação CO em C6 (OH et al., 2005) e o aumento da intensidade desta pode ser observada em quase todos os materiais submetidos aos tratamentos, exceto no material 6.

No Gráfico 4 mostra que nos espectros do pergaminho submetido aos tratamentos 1, 4 e 7; as bandas de celulose aparecem com mais intensidade.

Pode-se observar que as alterações de grupos funcionais para o pergaminho após os tratamentos estão de acordo com as mudanças relatadas na literatura para outros materiais lignocelulósicos. Estes resultados indicam que os tratamentos são eficientes no isolamento da celulose, pois levam à remoção parcial de hemiceluloses e lignina. Além disso, como já relatado na literatura, as fibras são suscetíveis a tratamentos químicos e estes podem alterar suas propriedades, tornando o material lignocelulósico promissor para a preparação de compósito.

4.1.1.3 Difractometria de raio-x

A análise do difratograma de raios-X do pergaminho (Gráfico 5) mostra a presença de uma banda centrada a ângulo de Bragg a $2\theta = 22^\circ$, indicando a existência de regiões cristalinas.

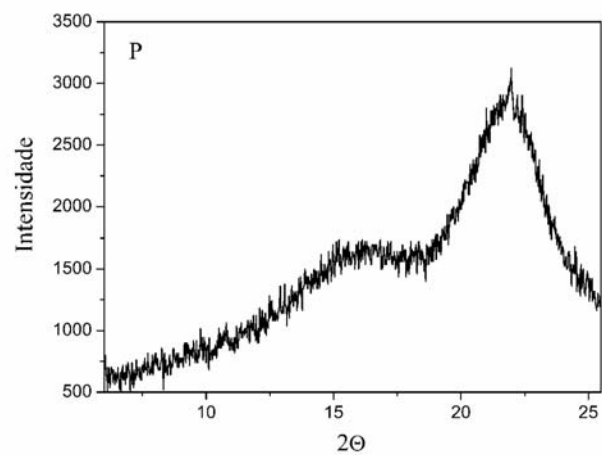


Gráfico 5 Difratomia de raio-x do pergaminho

A existência de regiões cristalinas também podem ser observadas nos difratogramas de raio-x dos materiais submetidos a diversos tratamento, Gráfico 6.

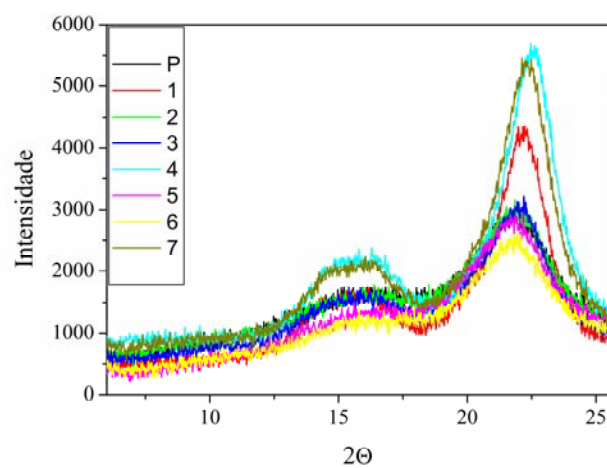


Gráfico 6 Difrátograma de raio-x do pergaminho submetido a diversos tratamentos

O grau de cristalinidade da celulose presente no pergaminho submetido aos tratamentos foram obtidos pelos difratogramas de raios-X, por meio da Equação 4 (p. 36).

A Tabela 8 mostra os índices de cristalinidade calculados a partir dos difratogramas apresentados no Gráfico 6.

Tabela 8 Valores de porcentagem de cristalinidade para o pergaminho e para o pergaminho submetido aos tratamentos

Materiais	Cristalinidade (%)
P	37,0
1	72,5
2	40,8
3	52,7
4	68,4
5	42,7
6	49,0
7	66,0
8	—

Após o tratamento houve aumento da cristalinidade para todos os materiais, principalmente para 1, 4 e 7. Esse aumento da cristalinidade já era esperado, uma vez que a remoção de grande parte da lignina e das hemiceluloses, porção amorfa das fibras, permite um melhor empacotamento das cadeias de celulose (ASS; CIACCO; FROLLINI, 2006; SIQUEIRA, 2006).

4.1.1.4 Análise Termogravimétrica

A análise de TGA para o pergaminho fornece informações sobre estabilidade térmica e composição do mesmo (Gráfico 7)

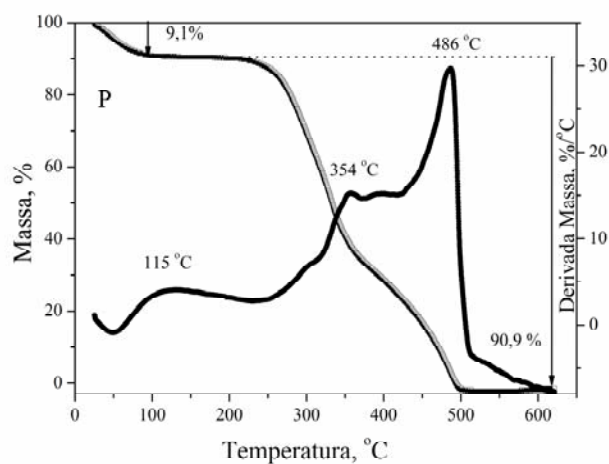


Gráfico 7 Análise termogravimétrica do pergaminho

Para o pergaminho a análise termogravimétrica (TG) mostrou três zonas de perda de massa. A primeira até 100°C referente à perda de água (9,1% de perda de massa), uma segunda região entre 250-350 referente à degradação das hemiceluloses e parte da celulose (45 % de perda de massa) e uma terceira região entre 350 e 500°C referente à degradação da celulose e lignina (90% de perda de massa) (OUAJAI; SHANKS, 2005).

O Gráfico 8 mostra a análise termogravimétrica da celulose comercial (Cc) e da celulose do pergaminho (Cp). Observam-se duas principais zonas de perda de massa. A primeira, mais intensa, entre 300 e 350°C com aproximadamente 85% de perda de massa e uma segunda entre 400 e 500°C com 98% de perda (13% adicionais).

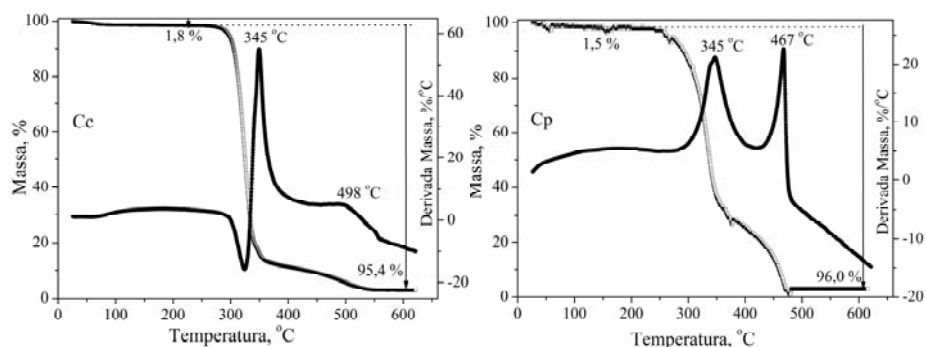


Gráfico 8 Análise termogravimétrica da celulose comercial (Cc) e da celulose extraída do pergaminho (Cp)

Se compararmos a segunda temperatura principal de decomposição da Cc com a segunda temperatura principal da Cp observa-se uma diminuição desta, isto indica que a Cp apresenta menor estabilidade térmica em relação à Celulose comercial. Segundo Gurgel (2007), isto se deve ao menor grau de organização das fibras de celulose, que provavelmente está relacionada a quebra das cadeia durante o processo de isolamento da celulose do pergaminho.

Pode se observar duas etapas de decomposição térmica para a holocelulose, Gráfico 9, sendo a segunda etapa de decomposição a principal.

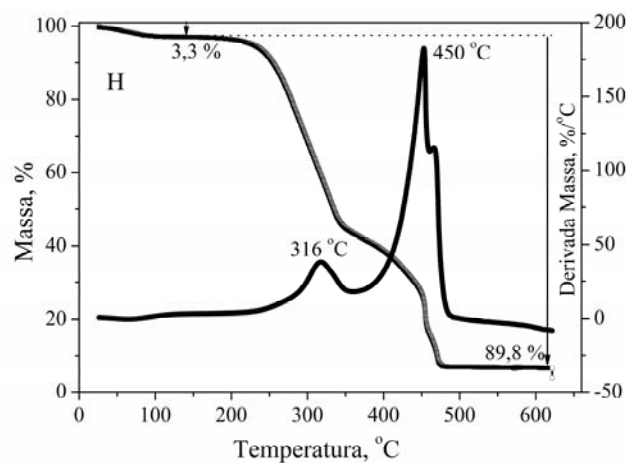


Gráfico 9 Análise termogravimétrica da holocelulose

A curva de DTG da holocelulose apresenta um grande ombro de decomposição próximo à 450°C, referente à decomposição de celulose, quebra de ligação C-C entre unidades estruturais de lignina, conduzindo a reações de descarboxilação e descarboxilação. Com perda de massa de aproximadamente 89,8 %.

As análises de estabilidade térmica do pergaminho submetido aos tratamentos podem ser observadas no Gráfico 10.

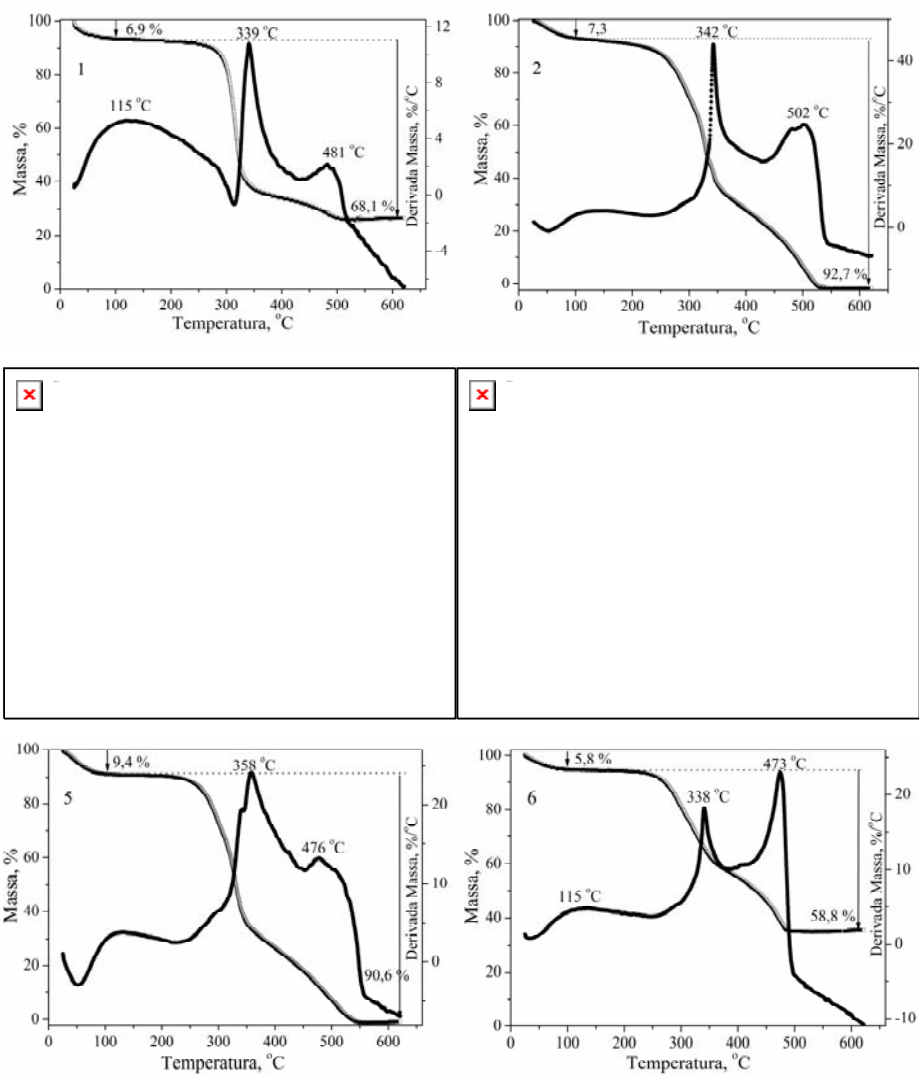
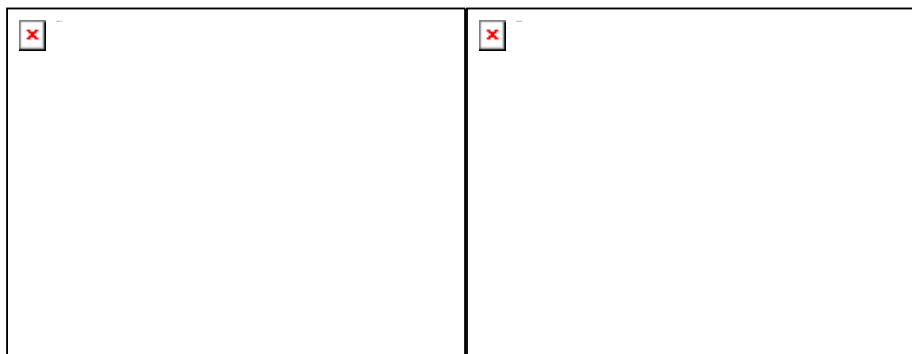


Gráfico 10 Análise termogravimétrica do pergaminho submetido a diversos tratamentos

(...continua...)



As curvas de DTG mostram um pico inicial entre 100 e 130°C que corresponde à perda de água devido à umidade (OUAJAI; SHANKS, 2005). O tratamento 8, é o material que apresentou menor perda de massa nessa temperatura (2,8%). Segundo Kumar e Agarwal (1982), com a redução de umidade, a estabilidade dimensional da fibra é aumentada, bem como sua resistência a ataques de microorganismos.

Comparando o termograma do pergaminho (Gráfico 7) com o dos materiais tratados podem-se observar mudanças na estabilidade térmica destes.

O pequeno ombro da primeira etapa de decomposição do pergaminho, desaparece no tratamento 4, indicando que o rearranjo das cadeias de celulose provocou uma mudança no mecanismo de decomposição da celulose.

Para os materiais tratados, a curva de DTG mostra mais duas etapas de decomposição: (1) o primeiro ombro de decomposição próximo a 340-350°C é atribuído a despolimerização térmica e desidratação de hemiceluloses e desidratação e quebra de ligações α - e β -aril-aquil-éter de lignina, (2) o segundo maior pico de decomposição próximo a 450-500°C é atribuído à decomposição de celulose, quebra de ligação C-C entre unidades estruturais de lignina, conduzindo a reações de descarbonilação e descarboxilação (OUAJAI; SHANKS, 2005).

4.1.1.5 Análise de DSC

Uma análise por calorimetria exploratória diferencial permite medir a variação de entalpia de uma amostra em função da temperatura ou tempo. As medidas de DSC fornecem informações que se fundamentam nas propriedades físicas das amostras, como ponto de fusão, cristalização, transições sólido-sólido, capacidade calorífica e reação química.

A análise de DSC da celulose comercial difere-se da análise da holocelulose e da celulose extraída do pergaminho. Observa-se nas curvas de DSC do Gráfico 11, que a celulose comercial apresenta um evento entálpico endotérmico bem diferenciado dos demais materiais, que apresentam calores de entalpia característicos de material amorfo.

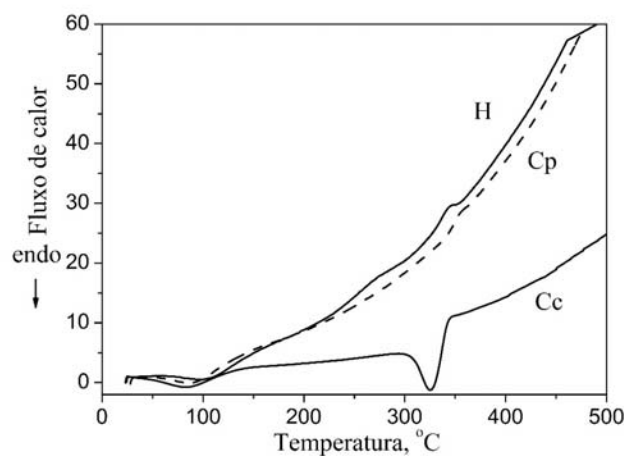


Gráfico 11 DSC para a celulose comercial (Cc) e para celulose (Cp) e holocelulose (H) extraída do pergaminho

Nas curvas dos materiais tratados, (Gráfico 12), é possível observar que os materiais são completamente amorfos, uma vez que as entalpias são quase equivalentes.

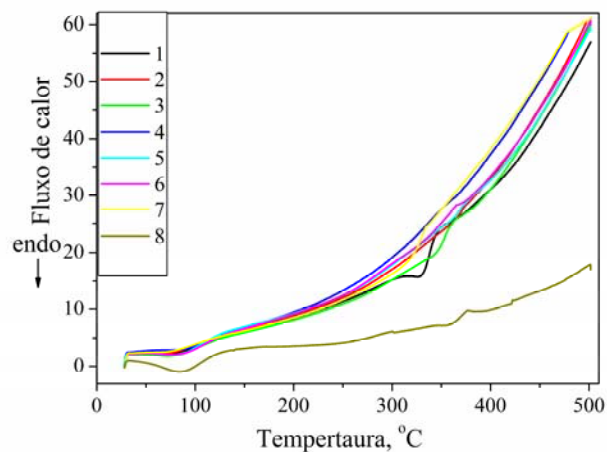


Gráfico 12 DSC do pergaminho submetido a diversos tratamentos

Segundo Fernandes (2005), o material lignocelulósico, por ser um polímero amorfo, não apresenta pico de fusão, somente picos de decomposição térmica.

Na curva de DSC dos materiais (Gráfico 12) é possível observar que os tratamentos não provocaram mudanças de temperatura significativas na decomposição térmica, exceto o tratamento 1, que apresenta um evento entalpico endotérmico bem diferenciado, semelhante à celulose comercial (Gráfico 11).

4.1.1.6 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia do pergaminho pode ser observada pela microscopia eletrônica de varredura, Figura 10.

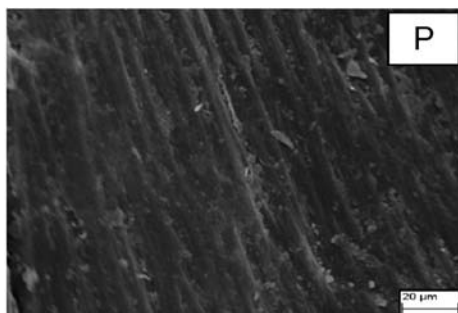


Figura 10 Micrografia do pergaminho

As micrografias da celulose comercial (Cc) e da celulose (Cp) e holocelulose (H) do pergaminho são mostradas na figura 11.

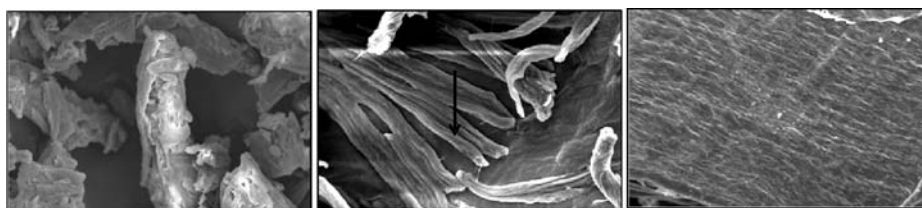


Figura 11 Micrografia da celulose comercial (Cc) e da celulose (Cp) e holocelulose (H) extraída do pergaminho

Enquanto que na micrografia da celulose comercial não é possível observa feixes de fibra definidos, na micrografia da celulose extraída do pergaminho observam-se feixes livres e bem definidos.

Observa-se que a morfologia do pergaminho (Figura 10) e da holocelulose (Figura 11) são similares, não apresentando nenhum tipo de fissuras ou esfoliações.

Ao comparar a micrografia do pergaminho (Figura 10), com a micrografia do pergaminho submetido a diversos tratamentos (Figura 12) pode-se observar que a camada mais externa das fibras foi eliminada, revelando a

estrutura fibrilar interna. Esse aspecto por si só mostra que os tratamentos foram efetivos.

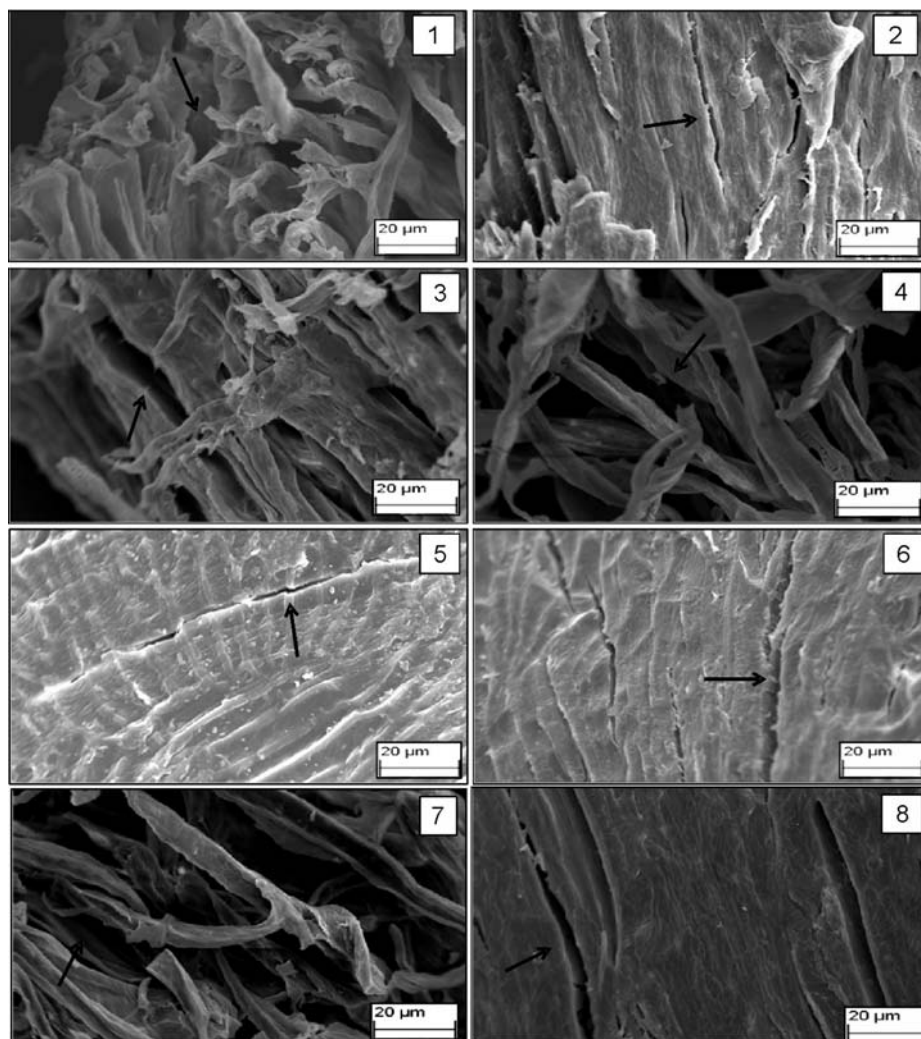


Figura 12 Micrografia dos pergaminhos tratados

Pelas análises de MEV dos materiais é possível observar que as mudanças são significativas após os tratamentos.

Como já relatado anteriormente, os tratamentos levam a extração de hemiceluloses e lignina, provocando a remoção da região interfibrilar. As micrografias da Figura 12 mostra morfologia de superfície mais lisa, com fibrilas expostas aparece nos materiais, dependendo do tipo de tratamento realizado.

Nas superfícies dos materiais 5, 6 e 8 pode ser observado que os tratamentos provocam o aparecimento de fissuras provavelmente pela dissolução das hemiceluloses (PEREIRA, 2010).

Uma superfície desorganizada, com fibra de feixe livre, é mais evidentes nos matérias 1, 3, 4 e 7; onde o pergaminho é sujeito a condições de tratamento drásticas com peróxido de hidrogênio. Esses tratamentos produzem materiais cujos MEVs são mais parecidos com os MEVs da Cc e Cp.

As micrografias dos materiais 2 e 8 mostram que a porcentagem de peróxido de hidrogênio utilizada nos tratamentos influencia significativamente a morfologia das superfícies. Observa-se esfoliações na micrografia do material 2 (H_2O_2 50%), enquanto que na micrografia do material 8 (H_2O_2 30%) ocorre apenas fissuras. A diferença entre o tratamento 2 e 8 só é observado por microscopia eletrônica de varredura, as análise de FTIR e CHN-O não mostram diferenças para esses dois materiais.

4.1.2 Esterificação de material lignocelulósico

Após os tratamentos foram obtidos materiais mais susceptíveis (menos inerte à reações e modificações químicas). Os materiais tratados foram submetidos à esterificação com anidrido acético e anidrido maleico.

Os grupos hidroxílicos presentes nos materiais lignocelulósicos são capazes de reagirem com grupos apropriados. Covalentemente, a partir de grupos funcionais já existentes, novos grupos funcionais reativos são ancorados

na cadeia molecular das fibras (GHOSH; GANGOPADHYAY, 2000). Esses grupos funcionais ancorados à superfície do material lignocelulósico podem torná-lo menos hidrofílico e, portanto mais compatível com matriz termoplástica apolar.

4.1.2.1 Esterificação com anidrido acético

4.1.2.1.1 Determinação da porcentagem de grupos acetila

A porcentagem de grupos acetila (GA) foi determinada por uma reação de saponificação cuja representação do mecanismo está descrita na Figura 13.

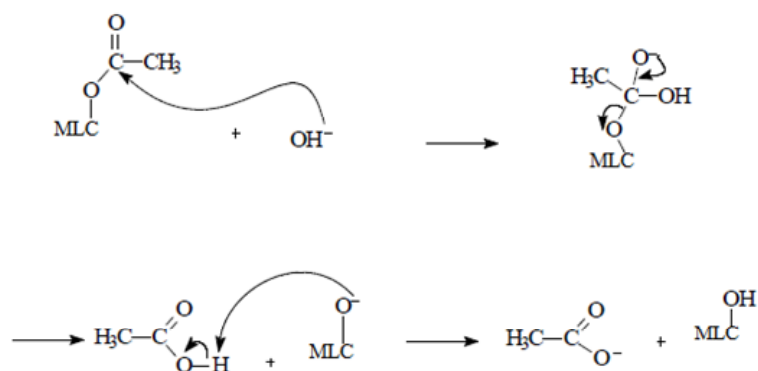


Figura 13 Representação do mecanismo de saponificação do acetato

Segundo Puleo, Paul e Kelley (1989) um triacetato de celulose tem 43,5% de grupos acetila (GA). O valor médio calculado para % GA dos materiais acetilados com anidrido acético são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 Porcentagem de grupos acetila para os materiais acetilados com anidrido acético (Ac)

Materiais	grupos acetila (% GA)
P Ac	31,2
1 Ac	25,8
2 Ac	34,7
3 Ac	35,5
4 Ac	12,6
5 Ac	31,5
6 Ac	31,9
7 Ac	22,9
8 Ac	22,3

A porcentagem de grupos acetila também foi calculada para a celulose comercial e para celulose e holocelulose extraída do pergaminho, como observado na Tabela 10.

Tabela 10 Porcentagens de grupos acetila para celulose e holocelulose acetilados com anidrido acético

Materiais	grupos acetila (% GA)
Cc Ac	12,2
Cp Ac	9,7
H Ac	29,0

Observando os dados das Tabelas 9 e 10 verifica-se que aparentemente, um material mais puro (maior % de celulose, mais cristalino) possui menor % GA.

A Tabela 10 mostra que a holocelulose apresentou maior porcentagem de acetilação que a celulose comercial e a celulose extraída do pergaminho.

Provavelmente, isso se deve ao fato de que as hemiceluloses são geralmente mais reativas que a celulose (GLASSER et al., 2000) e sofrem acetilação, aumentando os valores de % GA.

Ao comparar o P Ac e Cp Ac observa-se que o pergaminho apresenta maior porcentagem de GA, provavelmente isto também se deve a presença de hemiceluloses.

Observa-se na Tabela 9 maior % GA para o tratamento 2, 3, 5 e 6; e menor % GA para o tratamento 1, 4, 7 e 8; possivelmente isto está relacionado com a remoção de alguns constituintes durante os tratamentos. Em condições mais drásticas, 1, 4, 7 e 8 pode haver uma maior remoção da porção amorfa das fibras (hemiceluloses e lignina) o que permite o melhor empacotamento das cadeias de celulose (ASS; CIACCO; FROLLINI, 2006), diminuindo a acessibilidade dos reagentes.

4.1.2.1.2 Análise de CHN-O

Quando se trata de reações de esterificação, a análise elementar CHN-O é uma ferramenta muito útil para confirmar a ocorrência da substituição de grupos hidroxílicos por outros grupos. Na Tabela 11 podem ser observadas as porcentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio para os pergaminhos acetilados.

Tabela 11 Porcentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio para o pergaminho acetilado com anidrido acético

Materiais	%C	%H	%N	%O	%GC
P Ac	50,109	5,676	0,252	43,963	0,593
1 Ac	48,298	5,764	0,081	45,857	3,470
2 Ac	51,367	5,917	0,201	42,515	4,014
3 Ac	49,888	6,003	0,161	43,948	2,958
4 Ac	44,103	6,451	0,121	49,325	0,151
5 Ac	51,588	5,945	0,181	42,286	1,791
6 Ac	51,336	5,865	0,222	42,577	2,112
7 Ac	46,065	6,247	0,071	47,617	1,871
8 Ac	47,500	6,184	0,220	46,096	1,255

Pela análise de CHN-O (Tabela 5 e 11) pode-se observar um ganho de carbono após a acetilação, o que é um indicio que ocorre a substituição dos grupos hidroxílicos por grupos acetila nas estruturas dos materiais lignocelulósicos.

Os Cálculos de % de ganho de carbono foram feitos pela Equação 5.

$$\% GC = \% C PE - \% C P \quad (\text{Equação 5})$$

Onde:

%GC: Porcentagem de ganho de carbono

%C PE: Porcentagem de carbono do material acetilado (Tabela 11)

%C P: Porcentagem de carbono do pergaminho natural ou tratado (Tabela 5)

Observa-se um significativo ganho de carbono para quase todos os materiais esterificados que foram submetidos a um tipo de tratamento, exceto para o pergaminho que foi submetido ao tratamento 4 (4 Ac). Esse resultado

corroborar com os resultados encontrados na Tabela 9, onde o 4 Ac apresentou menor porcentagem de grupos acetila, evidenciando que este tipo de tratamento não melhora a eficiência da esterificação.

Após a acetilação do material 2 tem-se um maior ganho de carbono (Tabela 11) e uma % GA significativa (Tabela 9) indicando a eficiência deste tratamento na esterificação com anidrido acético.

O ganho de carbono para a celulose e holocelulose também foi determinado e observa um maior ganho de carbono para a holocelulose após a esterificação (Tabela 12).

Tabela 12 Porcentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio para a celulose comercial (Cc), celulose (Cp) e holocelulose (H) extraída do pergaminho esterificada com anidrido acético

Materiais	% C	%H	%N	%O	%GC
Cc	41,390	6,184	0,010	52,416	—
Cc Ac	43,760	6,194	0,000	50,046	2,370
Cp	42,110	6,349	0,010	51,531	—
Cp Ac	42,120	6,341	0,020	51,519	0,010
H	43,100	5,832	0,090	50,978	—
H Ac	46,500	5,654	0,120	47,726	3,400

A Tabela 12 mostra que a holocelulose apresenta maior porcentagem de ganho de carbono, provavelmente isto deve estar relacionado com a presença de hemiceluloses. Resultados estão de acordo também com os resultados da Tabela 10, maior porcentagem de grupos acetila, maior o ganho de carbono.

4.1.2.1.3 Análise por FTIR

Para Khalil et al. (2001), a acetilação pode ser observada pela presença de três bandas características de ligações ésteres, em 1749 cm^{-1} , 1374 cm^{-1} e

1237 cm^{-1} , presentes no espectro de infravermelho da celulose comercial acetilada, Gráfico 13, e celulose e holocelulose extraída do pergaminho, Figuras 27 e 28, respectivamente.

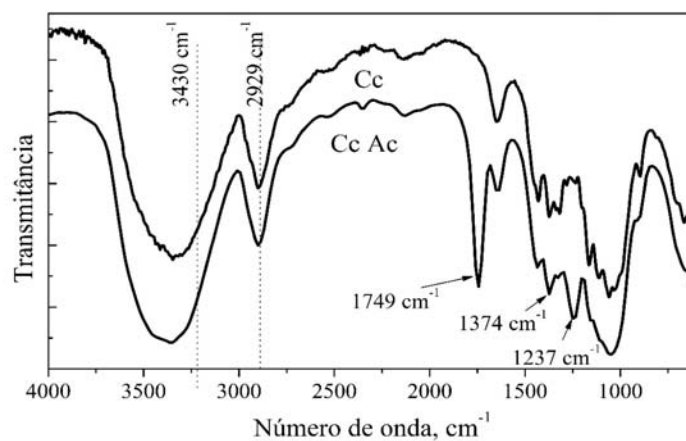


Gráfico 13 Espectro de infravermelho da celulose comercial (Cc) e da celulose comercial esterificada com anidrido acético (Cc Ac)

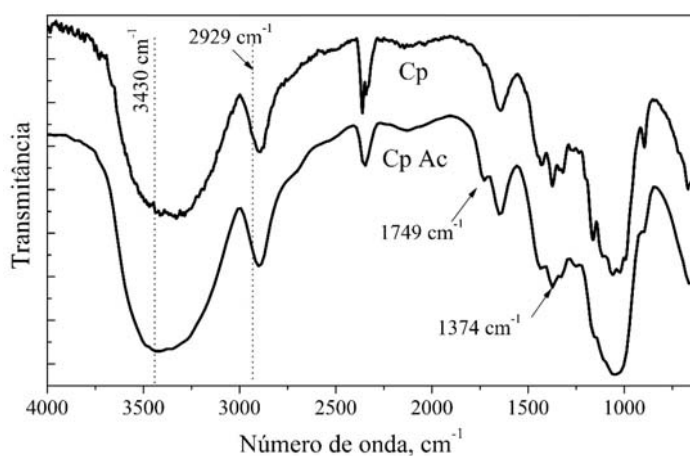


Gráfico 14 Espectro na região do infravermelho da celulose extraída do pergaminho (Cp) e da celulose extraída do pergaminho esterificada com anidrido acético (Cp Ac)

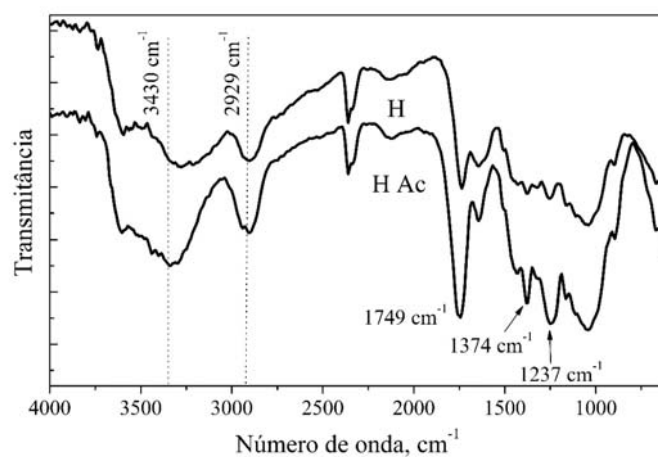


Gráfico 15 Espectro na região do infravermelho da holocelulose extraída do pergaminho (H) e da holocelulose extraída do pergaminho esterificada com anidrido acético (H Ac)

As bandas em 1749 cm^{-1} , 1374 cm^{-1} e 1237 cm^{-1} apresentadas nos Gráficos 13, 14 e 15 são referentes ao estiramento de grupos carbonil ($\text{C}=\text{O}$), ao grupo C-H do grupo acetila e ao grupo $-\text{C}(\text{C}=\text{O})-\text{CH}_3$, respectivamente.

A presença destas bandas nos espectros de infravermelho confirma a eficiência da modificação química nestes materiais, comprovando que grupos hidroxílicos estão sendo substituídos por grupos acetila.

As mesmas bandas características de ligação éster podem ser observadas para os materiais acetilados (Gráfico 16).

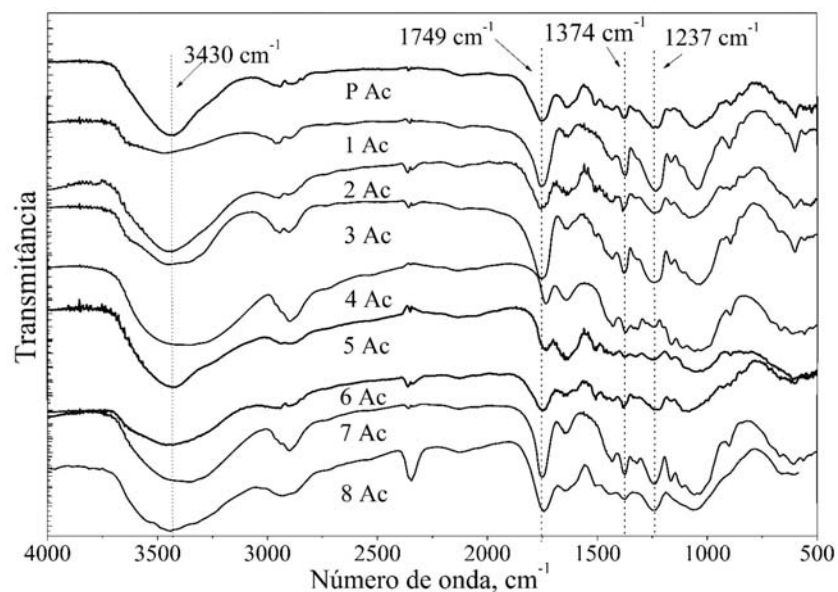


Gráfico 16 Espectro de infravermelho do pergaminho e dos materiais esterificados com anidrido acético

Ao comparar os espectros da Gráfico 16, observa-se que todos apresentam um perfil semelhante, porém pode-se constatar que as bandas referentes aos estiramentos ésteres (1749 cm^{-1} , 1374 cm^{-1} e 1237 cm^{-1}) são mais intensas para os materiais 1 Ac, 3 Ac e 7 Ac e menos intensas para o 4 Ac e principalmente 5 Ac.

A ocorrência da acetilação nas amostras pode ser observada pela diminuição da banda de OH em 3.430 cm^{-1} , somente para 1 Ac.

A ausência de bandas em $1.840\text{--}1.760\text{ cm}^{-1}$ e em 1.700 cm^{-1} indica que o produto está livre de anidrido acético e de subprodutos da acetilação, como o ácido acético.

4.1.2.1.4 Análise Difratoimetria de raio-x

Os difratogramas de raios-X dos materiais esterificados com anidrido acético podem ser observados na Gráfico 17.

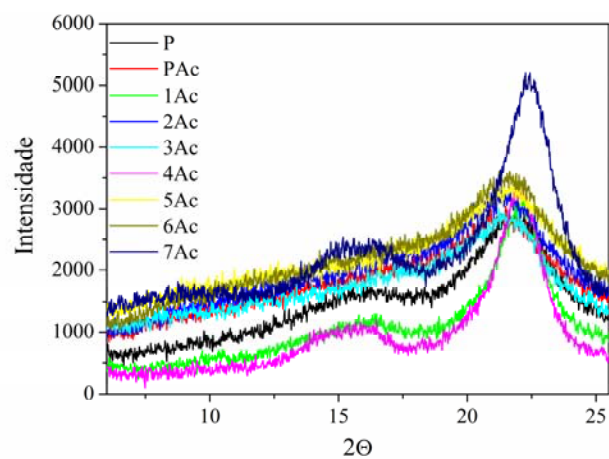


Gráfico 17 Difratoimetria de raio-x dos pergaminhos esterificados com anidrido acético

A Tabela 13 mostra os índices de cristalinidade calculados a partir dos difratogramas apresentados no Gráfico 18 e da equação 4 (p. 36).

Tabela 13 Índice de cristalinidade dos materiais acetilados

Materiais	Cristalinidade (%)
P Ac	13,9
1 Ac	59,8
2 Ac	13,6
3 Ac	22,4
4 Ac	75,7
5 Ac	20,7
6 Ac	23,8
7 Ac	54,4
8 Ac	—

Comparando os dados Tabela 8 com os da Tabela 13, pode-se observar que todos os materiais apresentam mudança da cristalinidade. Quase todos os materiais apresentam uma diminuição na cristalinidade após o processo de modificação, indicando a possível ocorrência da acetilação.

O decréscimo da cristalinidade após o processo de modificação é um indício que grupos ésteres estão sendo introduzidos na estrutura dos materiais lignocelulósicos, causando alterações no arranjo ordenado destes.

Segundo Brum (2007), a diminuição da cristalinidade indica que a modificação está sendo efetiva, visto que as regiões cristalinas são menos acessíveis aos reagentes por causa das fortes ligações de hidrogênio entre as cadeias de celulose.

Por meio deste dado, pode-se inferir que a modificação com anidrido acético é mais efetiva quando os materiais são submetidos aos tratamentos, principalmente ao tratamento 3, já que no processo de modificação desse material, a cristalinidade teve maior decréscimo, de 30,3 %.

Um efeito inverso é observado para o material 4 Ac; a cristalinidade aumentou depois da modificação. Isso ocorre, possivelmente, devido ao aumento da remoção de constituintes amorfos durante o tratamento. Como já relatado

anteriormente, durante o tratamento 4, uma grande parte das hemiceluloses foram solubilizadas e, por serem amorfas, quando extraídas causam um aumento da cristalinidade relativa dos materiais.

4.1.2.1.5 Análise termogravimétrica

A análise de TGA fornece informações sobre estabilidade térmica e composição dos materiais analisados. A análise de estabilidade térmica dos materiais acetilados pode ser observada no Gráfico 18.

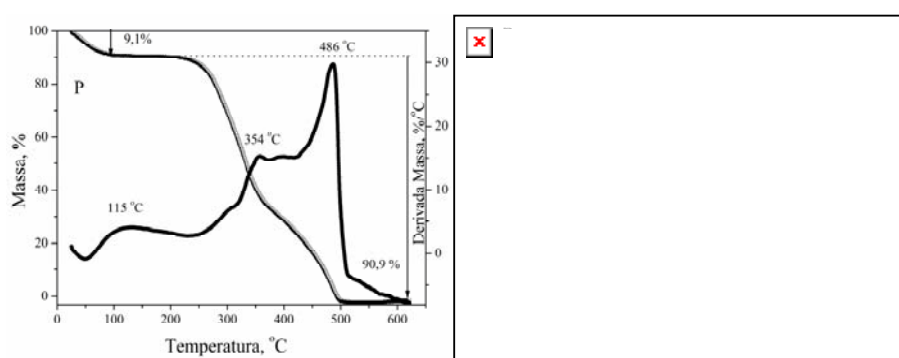


Gráfico 18 Análise termogravimétrica do pergaminho e do pergaminho esterificado com anidrido acético

A ocorrência da acetilação do pergaminho pode ser confirmada pela diminuição de perda de massa próximo à 100°C, aproximadamente de 3,9 % para o pergaminho acetilado (P Ac) e cerca de 9,1% para o pergaminho natural (P). Além disso, verifica-se o aumento da estabilidade térmica após a acetilação.

Observa-se uma diferença nos termogramas da celulose comercial (Cc) e da celulose comercial acetilada com anidrido acético (Cc Ac), Gráfico 19.

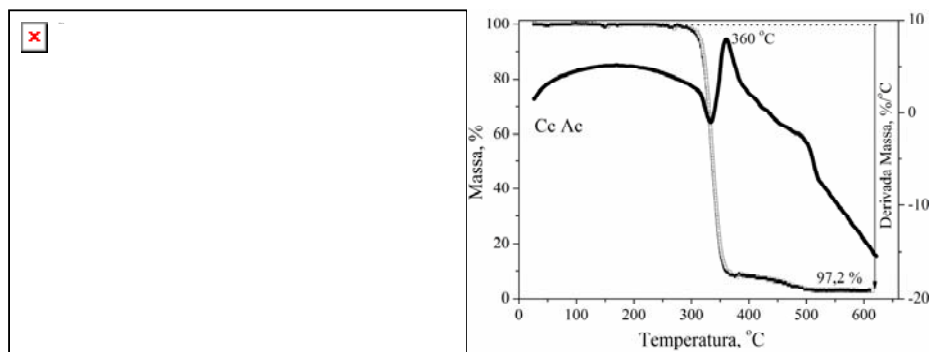


Gráfico 19 Análise termogravimétrica da celulose comercial (Cc) e da celulose comercial esterificada com anidrido acético (Cc Ac)

Para o acetato de celulose (Cc Ac), observa-se uma perda de massa entre 300°C e 400°C devido à ruptura das cadeias (SILVA, 2002).

Analisando as curvas termogravimétricas da celulose extraída do pergaminho (Cp) e da celulose extraída do pergaminho acetilada (Cp Ac) (Gráfico 20) nota-se que o acetato de celulose produzido (Cp Ac), apresenta basicamente a mesma estabilidade térmica do material não acetilado. Segundo Silva (2002), a perda de massa referente à degradação do acetato de celulose, é entre 300°C e 400°C.

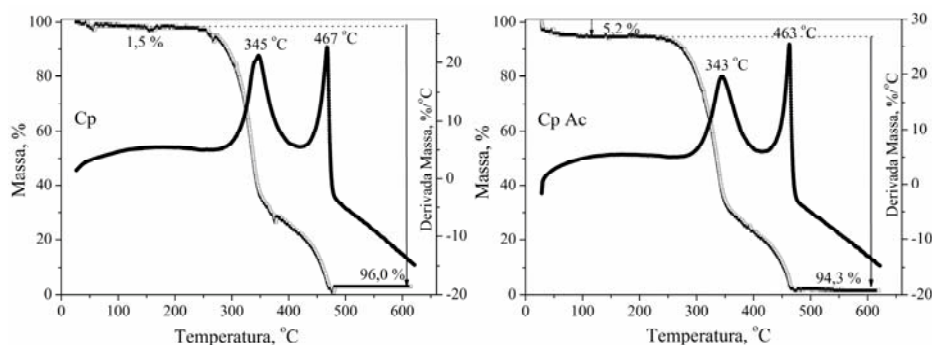


Gráfico 20 Análise termogravimétrica da celulose extraída do pergaminho (Cp) e da celulose extraída do pergaminho esterificada com anidrido acético (Cp Ac)

As curvas termogravimétricas da holocelulose (H) e da holocelulose acetilado (H Ac), Gráfico 21, são bem semelhantes, onde a perda de massa é observada entre 300°C e 400°C e segundo Silva (2002), essa perda de massa é referente à ruptura das cadeias.

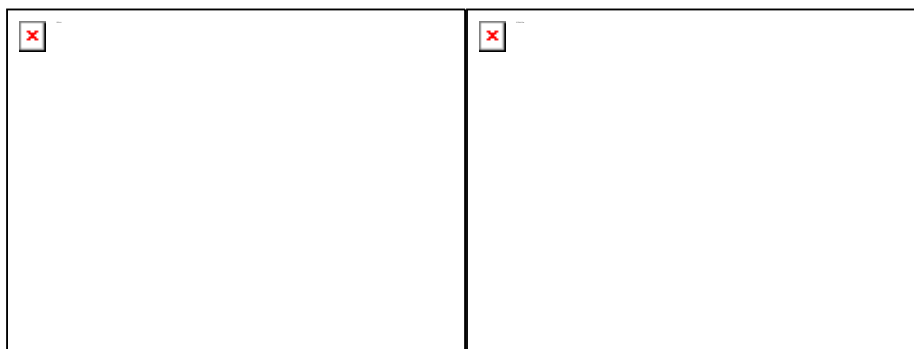


Gráfico 21 Análise termogravimétrica da holocelulose extraída do pergaminho (H) e da holocelulose esterificada com anidrido acético (H Ac)

A análise de estabilidade térmica do pergaminho submetido a diversos tratamentos e acetilados pode ser observada no Gráfico 22.

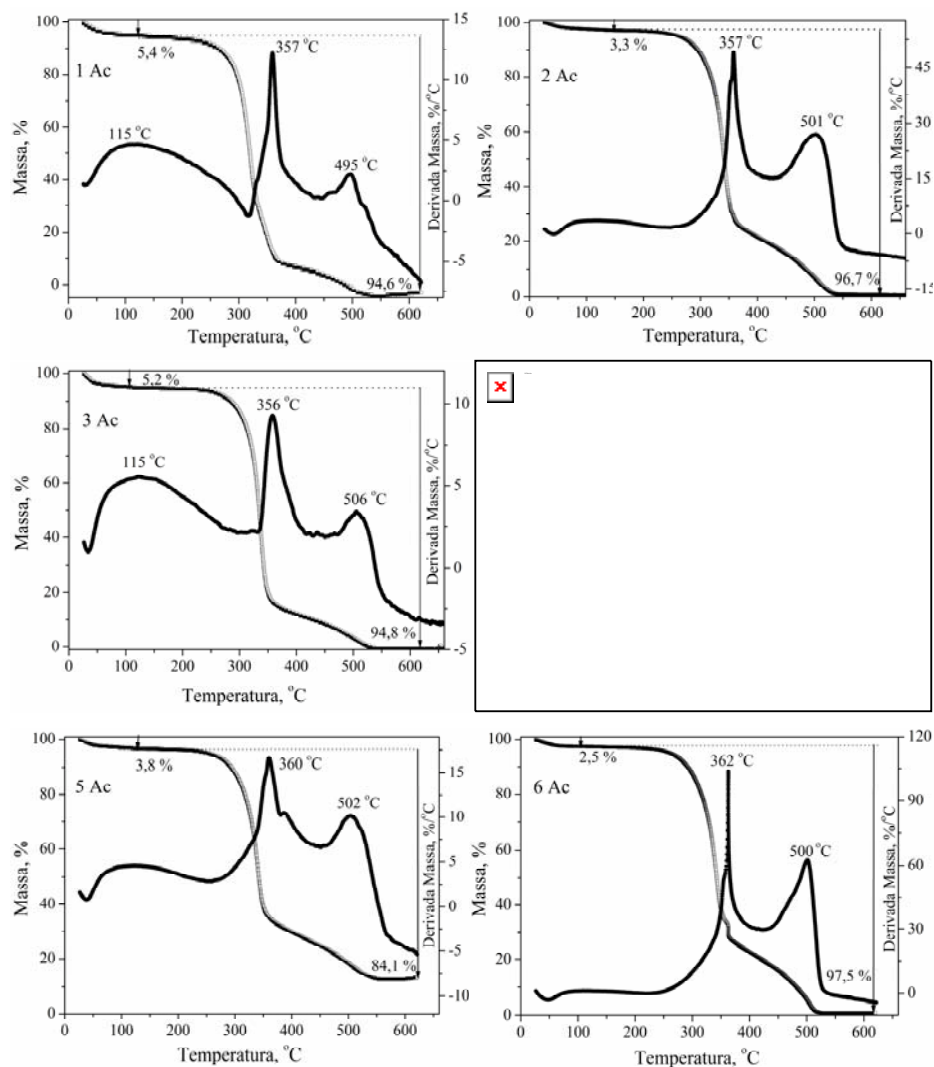
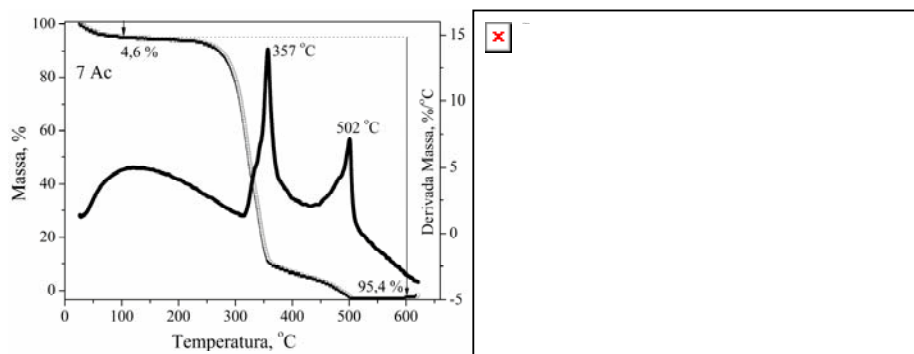


Gráfico 22 Análise termogravimétrica do pergaminho submetido a diversos tratamentos e esterificado com anidrido acético

(...continua...)



A substituição de grupos hidroxílicos por grupos acetila é observada pela redução da higroscopicidade das fibras, visto que os sítios de hidroxila favorecem a absorção de umidade (KUMAR; AGARWAL, 1982). Segundo Almeida et al. (2004) a verificação de que as fibras acetiladas têm menor higroscopicidade pode ser verificada pela diminuição da perda de massa abaixo de 100 °C, primeiro pico observado na análise termogravimétrica dos materiais acetilados. Os materiais tratados (Gráfico 10) tiveram perda de água de 6 a 9% enquanto os materiais acetilados essa perda de água foi entre 3 e 5%.

Para os materiais acetilados, após este primeiro pico, a curva de DTG mostra duas etapas de decomposição: (1) o primeiro ombro de decomposição próximo à 320°C é atribuído a despolimerização térmica e desidratação de hemiceluloses e desidratação e quebra de ligações α - e β -aril-aquil-éter de lignina, (2) o segundo maior pico de decomposição próximo a 400°C é atribuído à decomposição de celulose, quebra de ligação C-C entre unidades estruturais de lignina, conduzindo às reações de descarboxilação e descarboxilação (OUAJAI; SHANKS, 2005).

Pode se observar uma maior perda de massa para o material 6 Ac, cerca de 97,5 %.

4.1.2.1.6 Análise DSC

Após a acetilação, a celulose comercial apresentou mudanças termogravimétricas, identificadas pela diminuição de um evento endotérmico (Gráfico 23).

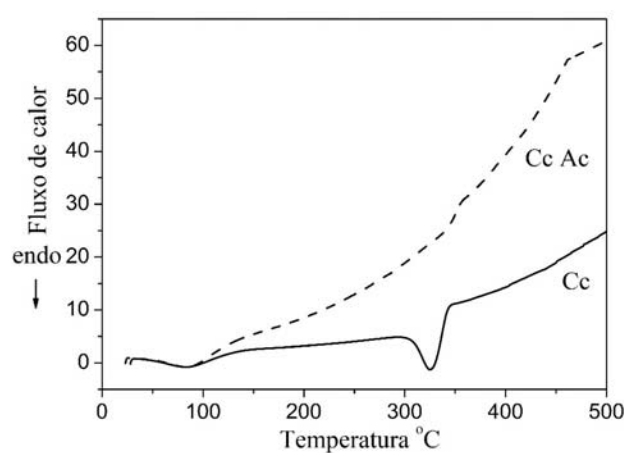


Gráfico 23 DSC para celulose comercial (Cc), para a celulose comercial acetilada (Cc Ac)

O DSC da celulose (Cp) e da celulose extraída do pergaminho acetilada (Cp Ac) são bem semelhantes, Gráfico 24, não apresentando mudanças significativas após a modificação.

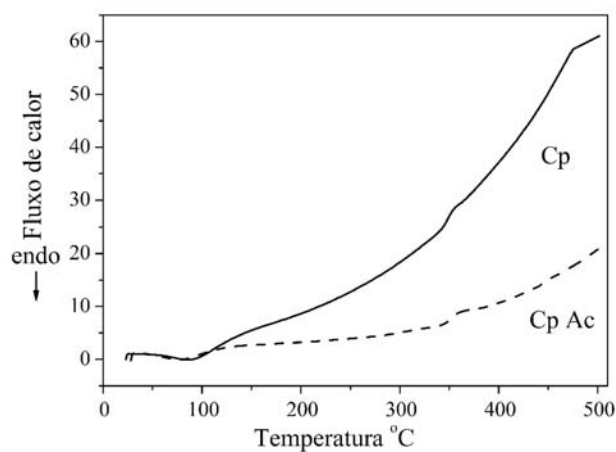


Gráfico 24 DSC para celulose extraída do pergaminho (Cp), para a celulose extraída do pergaminho acetilada (Cp Ac)

Não se observa mudanças nos DSC da holocelulose após a acetilação, Gráfico 25.

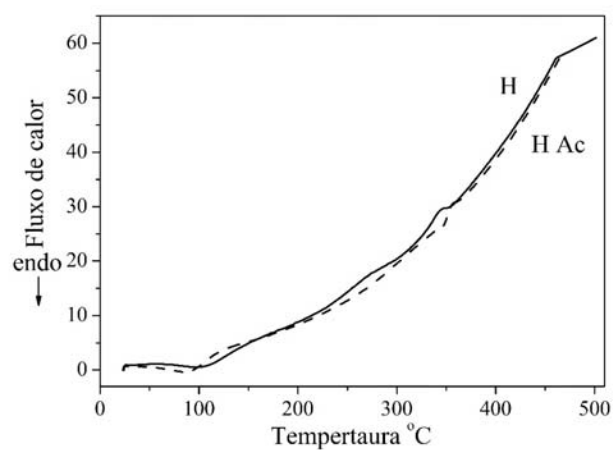


Gráfico 25 DSC da holocelulose extraída do pergaminho (H) e da holocelulose extraída do pergaminho acetilada (H Ac)

Comparando a Gráfico 12 com a Gráfico 26 não é possível observar mudanças significativas no DSC dos materiais antes e após a acetilação.

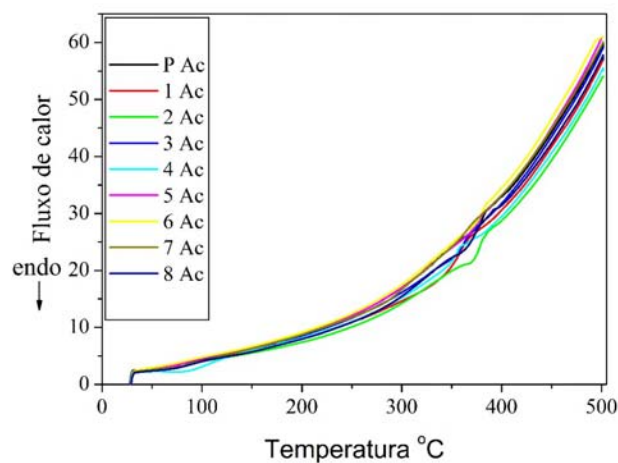


Gráfico 26 DSC para os materiais acetilados

Nos DSCs dos materiais acetilados é possível afirmar que estes são completamente amorfos, uma vez que as entalpias são quase equivalentes.

4.1.2.1.7 Microscopia eletrônica de varredura

É possível observar de um modo geral, que os tratamentos afetam a superfície do pergaminho, promovendo diferentes efeitos morfológicos, dependendo do tratamento utilizado.

Nas micrografias da celulose comercial (Figura 14) pode se observar que a acetilação provocou uma maior desorganização das fibras superficiais.

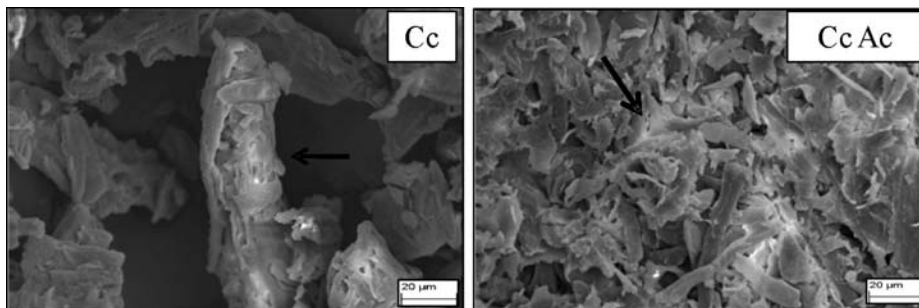


Figura 14 Micrografia da celulose comercial (Cc) e da celulose comercial acetilada (Cc Ac)

A morfologia da celulose extraída do pergaminho (Figura 15) apresentou se mais rugosa, com esfoliações, mostrando feixe de fibras mais livres, após a acetilação.

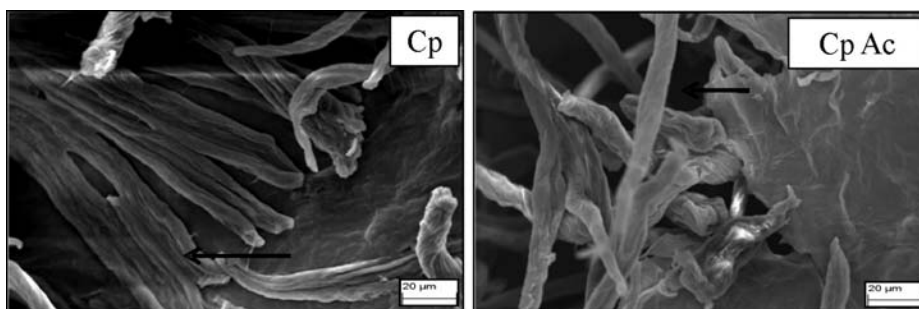


Figura 15 Micrografia da celulose extraída do pergaminho (Cp) e da celulose extraída do pergaminho acetilada (Cp Ac)

Após a acetilação a morfologia da holocelulose extraída do pergaminho (Figura 16) apresentou se mais rugosa, com esfoliações.

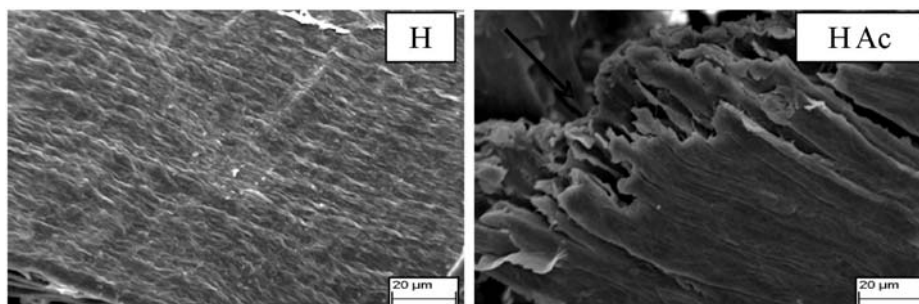


Figura 16 Micrografia da holocelulose extraída do pergaminho (H) e da holocelulose extraída do pergaminho acetilada (H Ac)

As micrografias dos materiais esterificados com anidrido acético podem ser observadas na Figura 17.

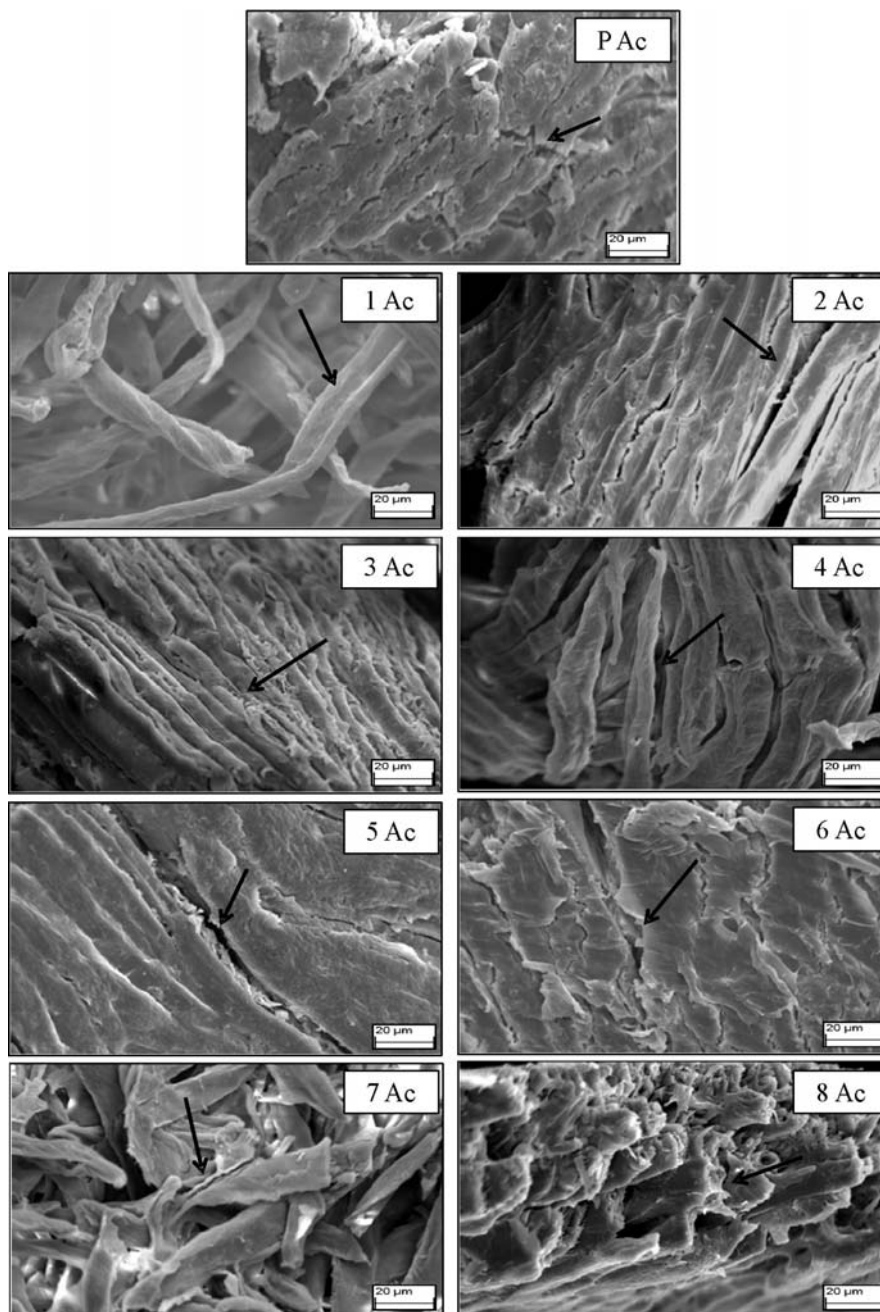


Figura 17 Micrografia dos materiais esterificados

Uma superfície rugosa, com entrelaçamento tridimensional das fibras são mais evidentes nos materiais 1 Ac, 3 Ac, 4 Ac e 7 Ac; onde o pergaminho é sujeito à condições de tratamento mais drásticas.

Nos materiais 2 Ac, 5 Ac e 6 Ac, observa-se uma morfologia com aparecimento de fissuras e esfoliações.

Segundo Brum (2007), estas fissuras, esfoliações e entrelaçamento tridimensional das fibras nas Figuras 14, 15, 16 e 17 ocorrem pela modificação química dos materiais.

4.1.2.2 Esterificação com anidrido maleico

A modificação química do material lignocelulósico pode ser feita por esterificação ou eterificação, introduzindo ou acrescentando novos grupos funcionais reativos na sua cadeia biopolimérica.

A concentração de grupos carboxílicos ligados covalentemente à superfície do material lignocelulósico esterificado com anidrido maleico é calculada pela Equação 3 e os seus valores são mostrado na Tabela 14.

Tabela 14 Concentração de grupos carboxílicos para materiais esterificados com anidrido maleico

Materiais	Concentração da função carboxílica (mgg⁻¹)
P	44,1
P MI	135,4
1 MI	—
2 MI	123,1
3 MI	124,4
4 MI	113,5
5 MI	133,5
6 MI	160,9
7 MI	102,5
8 MI	146,3

A Equação 3 também foi utilizada para determinar as concentrações de grupos carboxílicos presentes na celulose comercial, na celulose e holocelulose do pergaminho após a esterificação com anidrido maleico (Tabela 15).

Tabela 15 Concentração de grupos carboxílicos para materiais esterificados com anidrido maleico

Materiais	Concentração da função carboxílica (mgg⁻¹)
Cc	86,1
Cc MI	129,9
Cp	75,7
Cp MI	108,0
H	111,6
H MI	189,0

Uma considerável concentração da função carboxílica pode ser observada para todos os materiais. Vieira et al. (2010) encontraram valores de

141,79 mgg⁻¹ para a concentração de grupos carboxílicos após a modificação de bagaço de cana de açúcar com anidrido maleico.

Essa concentração significativa de funções carboxílicas nos materiais após a esterificação com anidrido maleico confirma a eficiência das reações de modificação química, evidenciando que a substituição de grupos hidroxílicos por grupos carboxílicos realmente acontecem.

Segundo Wibowo et al. (2006), uma proposição para a reação do anidrido maleico com material lignocelulósico pode ser visto nas reações cruzadas da Figura 18 na formação de grupos éster.

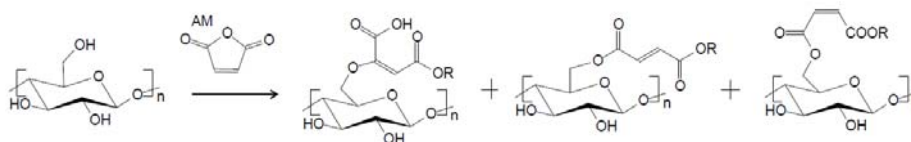


Figura 18 Ocorrência de reações cruzadas na celulose esterificada com anidrido maleico

As reações cruzadas são mais prováveis de ocorrerem entre as cadeias poliméricas adjacentes, como mostrado na Figura 18, e acontecem entre a hidroxila C6 e o ácido carboxílico. Reações entre o ácido carboxílico e as hidroxilas dos carbonos 2 ou 3 também seriam possíveis. As reações cruzadas intramoleculares aconteceriam somente entre os ácidos e as hidroxilas dos carbonos 2 e 3, visto que há uma distância grande entre o ácido carboxílico formado e a hidroxila C6 mais próxima (WIBOWO et al., 2006).

4.1.2.2.1 Análise de CHN-O

A análise elementar é uma importante ferramenta no estudo de modificações de polímeros orgânicos. Esta técnica é favorável porque permite

quantificar, em relação ao polímero inicial, as mudanças nas proporções C:H e assim avaliar, quantitativamente, o grau de modificação.

Com o resultado dos percentuais dos elementos, no caso, o ganho de carbono, é um indício que ocorre substituição de grupos hidroxílicos por grupos carboxílicos na estrutura dos constituintes básicos do material lignocelulósico. O ganho de carbono foi calculado pela Equação 5 (p. 64).

Tabela 16 Percentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio para o pergaminho esterificado com anidrido maleico

Materiais	% C	%H	%N	%O	%GC
P MI	46,530	5,921	0,290	47,259	—
1 MI	—	—	—	—	—
2 MI	46,600	6,003	0,160	47,237	—
3 MI	43,960	6,095	0,060	49,885	—
4 MI	41,190	5,924	0,020	52,866	—
5 MI	47,470	6,118	0,170	46,242	—
6 MI	47,440	5,939	0,230	46,391	—
7 MI	42,390	6,291	0,030	51,289	—
8 MI	44,590	5,910	0,210	49,290	—

Observa-se na Tabela 16, que as percentagens de carbono são menores que os valores encontrados na Tabela 5 e as quantidades de oxigênio são maiores, no entanto, isso não significa que há diminuição de carbono na amostra, e sim que a esterificação com anidrido maleico aumenta a quantidade de oxigênio na amostra e com isso a porcentagem de carbono em relação ao oxigênio diminui. Segundo Melo (2007), isso ocorre devido ao maior grau de oxidação, o que já era esperado.

O grau de funcionalização da celulose comercial e da celulose e holocelulose extraída do pergaminho também foram determinados pelas

mudanças nas proporções de carbono entre a celulose, a holocelulose e seus respectivos derivados (Tabela 17).

Tabela 17 Porcentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio para a celulose comercial (Cc) e celulose (Cp) e holocelulose (H) do pergaminho esterificada com anidrido maleico

 Materiais	% C	%H	%N	%O	%GC
Cc	41,390	6,184	0,010	52,416	—
Cc MI	41,480	6,129	0,010	52,381	0,090
Cp	42,110	6,349	0,010	51,531	—
Cp MI	42,360	6,320	0,070	51,250	0,250
H	43,100	5,832	0,090	50,978	—
H MI	42,320	5,630	0,120	51,930	—

Não se observa mudanças significativas na porcentagem de carbono e oxigênio para a celulose comercial, para a celulose e a holocelulose extraída do pergaminho esterificada com anidrido maleico.

4.1.2.2.2 Análise por FTIR

Segundo Bessadok et al. (2009) a esterificação com anidrido maleico pode ser observada pela presença bandas características (705, 900, 1000, 1600 e 1740 cm^{-1}), presentes nos espectros de infravermelho apresentados nos Gráficos 27, 28, 29 e 30.

O espectro de infravermelho da celulose comercial e da celulose comercial esterificada com anidrido maleico pode ser observado no Gráfico 27.

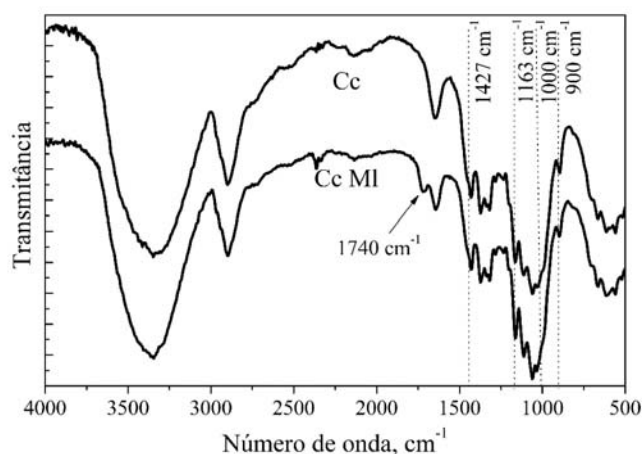


Gráfico 27 Espectro na região do infravermelho da celulose comercial (Cc) e da celulose comercial esterificada com anidrido maleico (Cc MI)

Ocorre intensificação da banda em 1163 cm^{-1} relativa à deformação ($\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{R}$) sugerindo a presença de éster.

A banda em 1427 cm^{-1} correspondente a $\nu(\text{C}=\text{O})$ acoplado com $\delta(\text{O}-\text{H})$ sugerindo a presença de ácido carboxílico no material.

As outras bandas em 1000 cm^{-1} e 1740 cm^{-1} são referentes, deformações vibracionais de grupos CH e carbonilas ($\text{C}=\text{O}$) função éster, respectivamente, mostrando o sucesso da reação.

A banda em 900 cm^{-1} , observada no Gráfico 27, é referente a deformações vibracionais de grupos CH.

A ausência da banda em 1850 cm^{-1} , correspondente ao anidrido livre, demonstra o sucesso da purificação do material (WIBOWO et al., 2006).

O mesmo pode ser observado para a celulose extraída do pergaminho, Gráfico 28, e para a holocelulose, Gráfico 29.

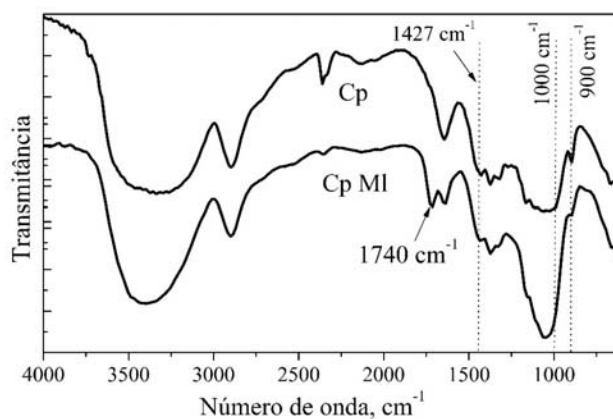


Gráfico 28 Espectro na região do infravermelho da celulose extraída do pergaminho (Cp) e da celulose extraída do pergaminho esterificada com anidrido maleico (Cp MI)

No espectro da holocelulose esterificada com anidrido maleico (Gráfico 29) pode se observar uma banda de intensidade média em 2500 cm^{-1} referente a dímeros de ácido carboxílico.

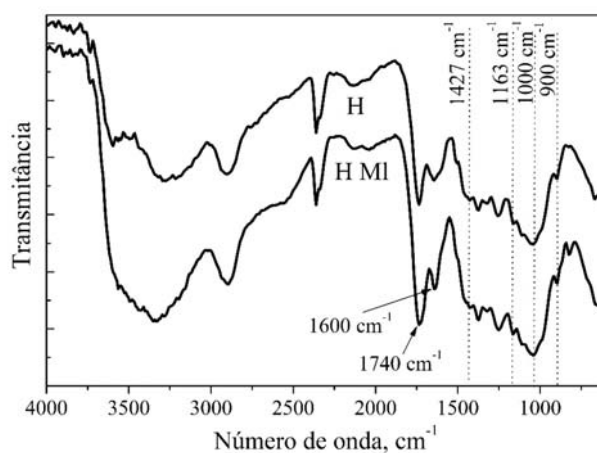


Gráfico 29 Espectro na região do infravermelho da holocelulose (H) e da holocelulose esterificada com anidrido maleico (H MI)

No espectro dos materiais esterificados com anidrido maleico (Gráfico 30) pode se observar bandas características da carboxilação.

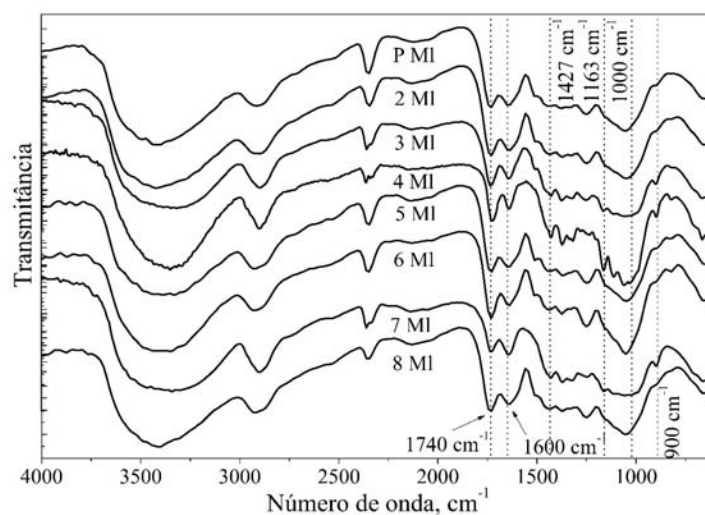


Gráfico 30 Espectro na região do infravermelho do pergaminho e dos materiais esterificado com anidrido maleico

As bandas em 705 cm^{-1} , 1000 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} e 1740 cm^{-1} são referentes a grupos alquenos ($\text{C}=\text{C}$), deformações vibracionais de grupos CH, estiramento vibracional da insaturação ($\text{CH}=\text{CH}$) e carbonilas ($\text{C}=\text{O}$) função éster, respectivamente.

A banda em 900 cm^{-1} observada na Figura 48 é referente a deformações vibracionais de grupos CH.

A intensificação da banda em 1163 cm^{-1} nos materiais 3 MI e 4 MI é relativa à deformação ($\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{R}$) sugerindo a presença de éster.

A banda em 1427 cm^{-1} correspondente a $\nu(\text{C}=\text{O})$ acoplado com $\delta(\text{O}-\text{H})$ pode ser vista claramente no material 3 MI, 4 MI e 7 MI sugerindo a presença de ácido carboxílico nesse material.

A banda em 1850 cm^{-1} correspondente ao anidrido livre e sua ausência nos espectros demonstra o sucesso da purificação do material (WIBOWO et al., 2006).

4.1.2.2.3 Análise termogravimétrica

A curva termogravimétrica apresentada no Gráfico 31 mostra que a estabilidade térmica da celulose comercial após a esterificação não apresentou alterações significativas. Pode-se observar para a celulose comercial antes e após a esterificação curvas termogravimétricas semelhantes, com duas etapas de decomposição.

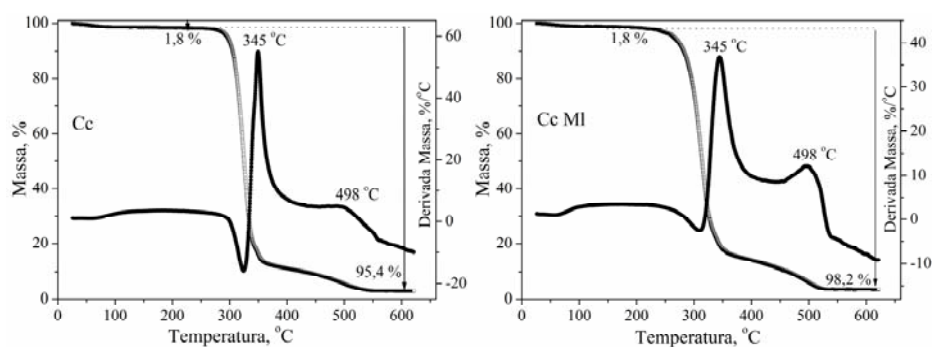


Gráfico 31 Análise termogravimétrica da celulose comercial (Cc) e da celulose comercial esterificada com anidrido maleico (Cc MI)

Não se observa mudanças na estabilidade térmica da celulose extraída do pergaminho (Cp) após a esterificação com anidrido maleico. As curvas termogravimétricas da Cp e da Cp MI são semelhantes (Gráfico 32).

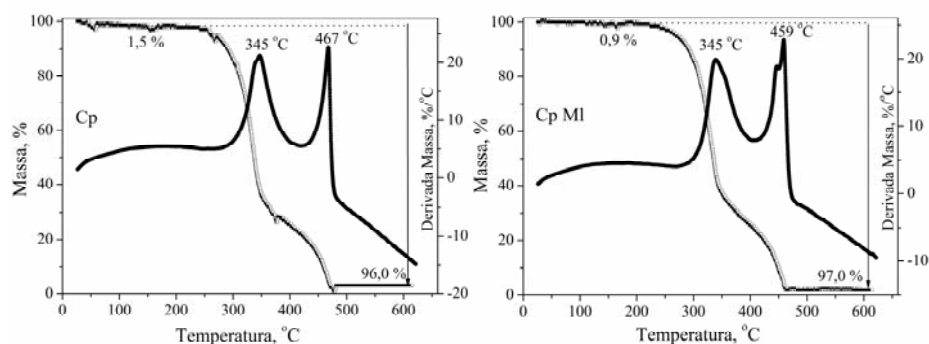


Gráfico 32 Análise termogravimétrica da celulose extraída do pergaminho (Cp) e da celulose extraída do pergaminho esterificada com anidrido maleico (Cp MI)

As curvas da holocelulose e da holocelulose esterificada com anidrido maleico são semelhantes, mostrando que a modificação química não causou alterações na estabilidade térmica da mesma (Gráfico 33).

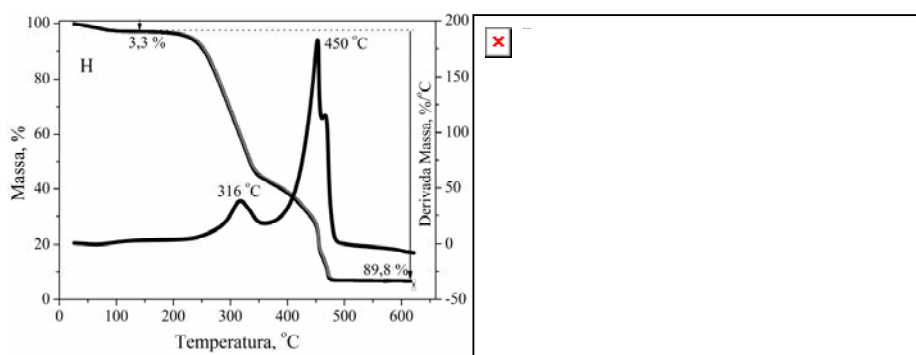


Gráfico 33 Análise termogravimétrica da holocelulose (H) e da holocelulose esterificada com anidrido maleico (H MI)

As curvas termogravimétricas dos materiais esterificados com anidrido maleico e suas respectivas derivadas são mostradas no Gráfico 34.

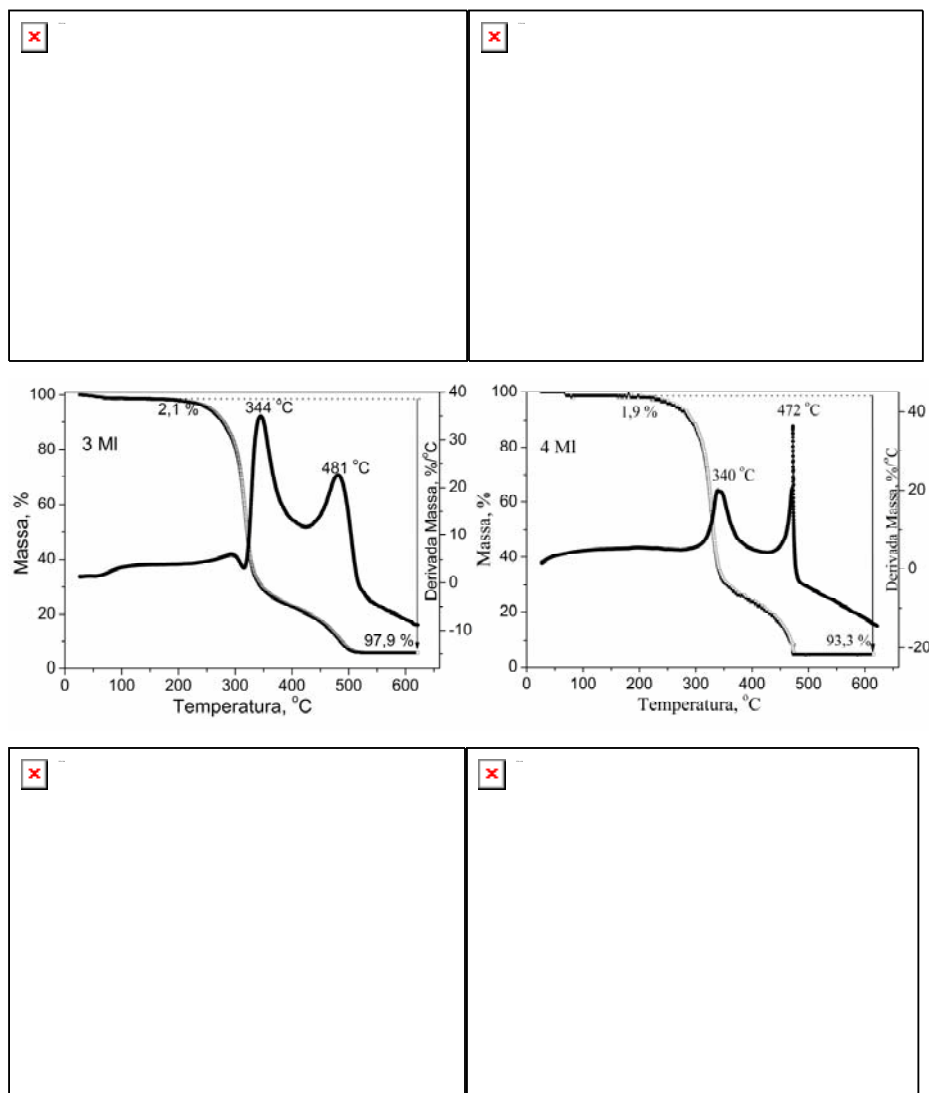
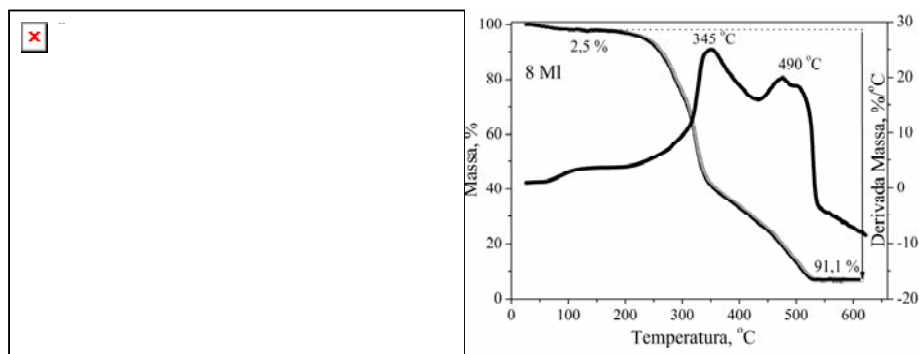


Gráfico 34 Análise termogravimétrica do pergaminho submetido a diversos tratamentos e esterificada com anidrido maleico

(...continua...)



As curvas termogravimétricas mostram a ocorrência de dois eventos no processo de decomposição, correspondendo à degradação dos materiais com perdas de massa em dois intervalos de temperatura.

Segundo Silva Filho, Melo e Airoidi (2006) neste processo de degradação ocorrem reações como a condensação das hidroxilas dos carbonos 2 e 3, conversão dos ácidos e ésteres diretamente a dióxido de carbono e também perda da fibra da celulose devido a diminuição das cadeias poliméricas.

Como já relatado por Chianga e Hu (2001), a modificação química do pergaminho e dos materiais submetidos a diversos tratamentos provocou alterações na resistência à degradação térmica.

Alguns materiais como o 3 MI, 7 MI e 8 MI, tiveram suas temperaturas de decomposição térmica ligeiramente menor que a temperatura na qual os materiais 3, 7 e 8 se degradam, respectivamente (Gráfico 10).

4.1.2.2.4 Análise de DSC

A análise de calorimetria diferencial (DSC) pode ser utilizada para estudar os eventos endotérmicos e exotérmicos da decomposição térmica dos materiais.

Na curva de DSC da celulose comercial, e da celulose comercial esterificada com maleico (Gráfico 35) é possível observar que a esterificação provocou mudanças de temperatura na decomposição térmica dos materiais, diminuindo o calor envolvido no processo endotérmico.

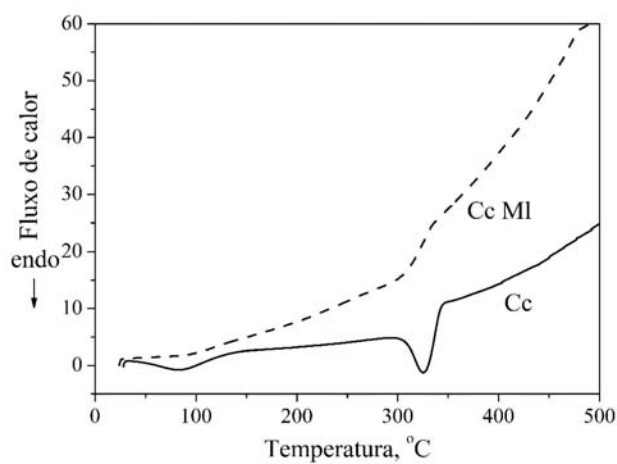


Gráfico 35 DSC da celulose comercial (Cc) e da celulose comercial esterificados com anidrido maleico (Cc MI)

Na curva de DSC da celulose extraída do pergaminho, Gráfico 36, não é possível observar mudanças no calor envolvido nos processos entálpicos após a esterificação com anidrido maleico.

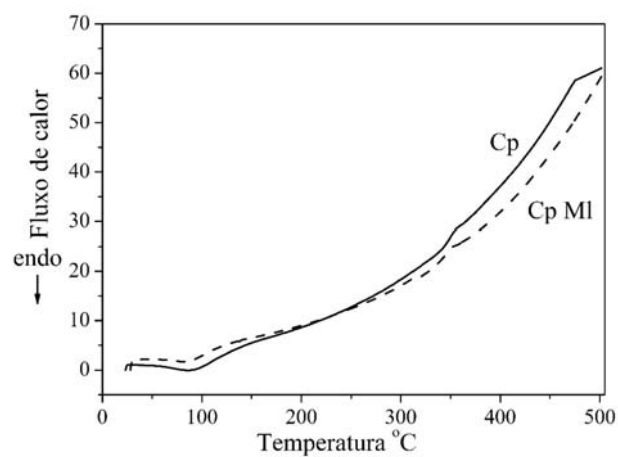


Gráfico 36 DSC da celulose extraída do pergaminho (Cp) e da celulose extraída do pergaminho esterificada com anidrido maleico (Cp MI)

As curvas de DSC da holocelulose extraída do pergaminho e da holocelulose extraída do pergaminho esterificada com anidrido maleico (Gráfico 37) apresentam-se semelhantes, demonstrando que a modificação química da holocelulose não influenciou no calor de seus processos entálpicos.

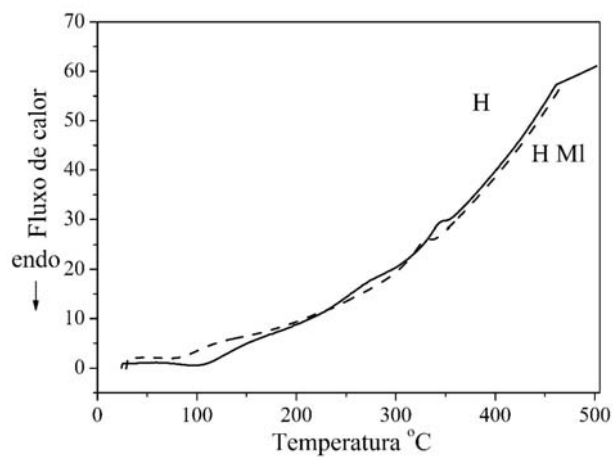


Gráfico 37 DSC da holocelulose (H) e da holocelulose esterificada com anidrido maleico (H MI)

Nas curvas de DSC dos materiais esterificados com anidrido maleico, Gráfico 38, é possível observar que os materiais são completamente amorfos, uma vez que as entalpias são quase equivalentes.

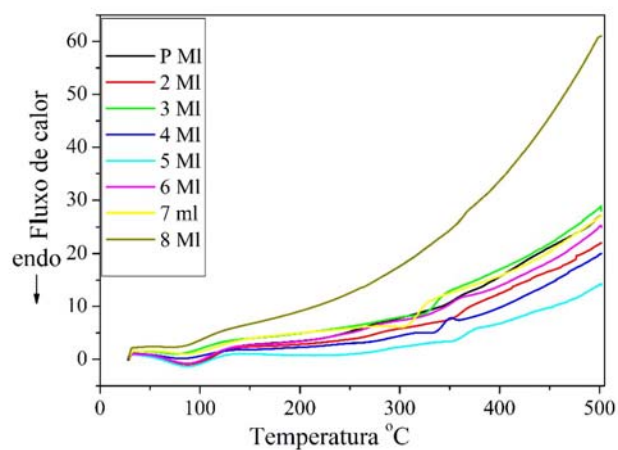


Gráfico 38 DSC dos materiais esterificados com anidrido maleico

Comparando os DSC dos materiais esterificados com anidrido maleico (Gráfico 38) com as curvas de DSC dos materiais tratados (Gráfico 12), pode-se afirmar que a esterificação com anidrido maleico não provoca mudanças nos calores de decomposição térmica dos materiais.

4.1.2.2.5 Análise de microscopia eletrônica de varredura

As micrografias mostram que a carboxilação alterou a morfologia das fibras, evidenciando a modificação química dos materiais (Figura 19, 20, 21 e 22).

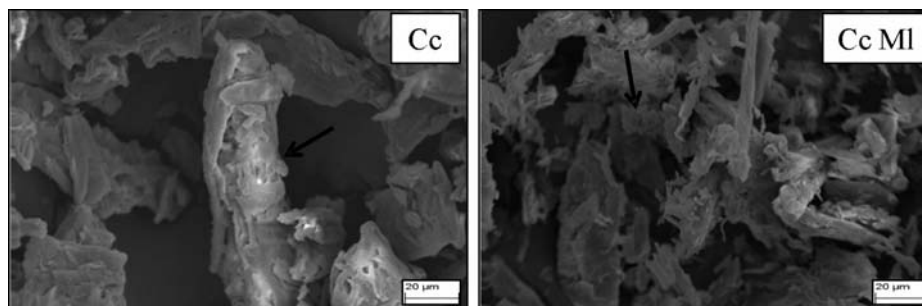


Figura 19 Micrografia da celulose comercial (Cc) e da celulose comercial esterificada com anidrido maleico (Cc MI)

A micrografia da celulose modificada mostrou que a carboxilação mudou a morfologia das fibras, resultando em aglomerados e formas globulares da celulose comercial, Figura 19.

As alterações na micrografia da celulose extraída do pergaminho esterificada com anidrido maleico, Figura 20, pode ser associada à ocorrência da esterificação.

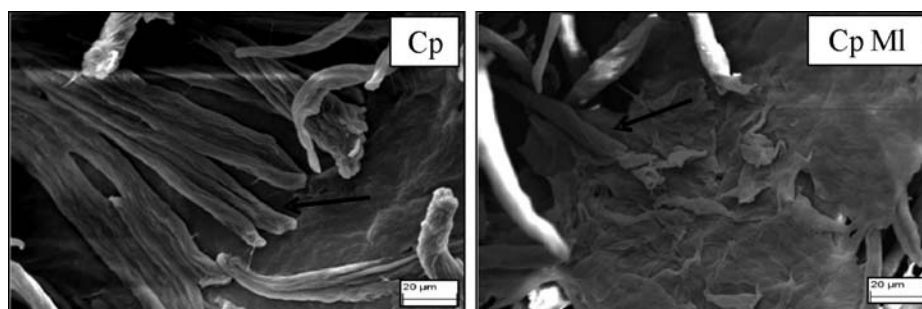


Figura 20 Micrografia da celulose extraída do pergaminho (Cp) e da celulose extraída do pergaminho esterificada com anidrido maleico (Cp MI)

A micrografia da holocelulose esterificada com anidrido maleico, Figura 21, apresenta-se estratificada, rugosa; evidenciando a ocorrência da modificação química.

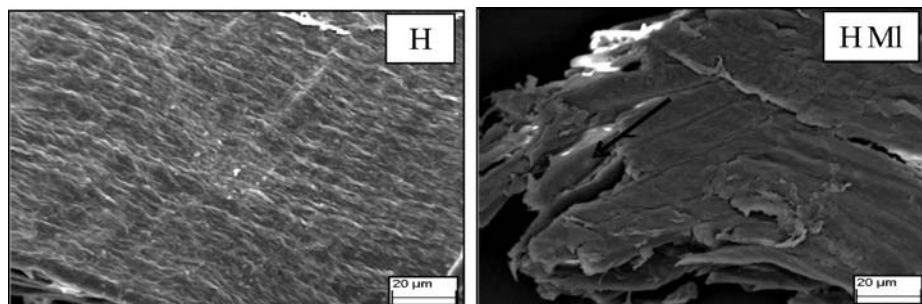


Figura 21 Micrografia da holocelulose extraída do pergaminho (H) e da holocelulose extraída do pergaminho esterificada com anidrido maleico (H MI)

Nas micrografias dos materiais esterificados com anidrido maleico (Figura 22), a parede celular parece estratificada, com várias alterações estruturais, dependendo do tipo de tratamento realizado antes das reações de carboxilação.

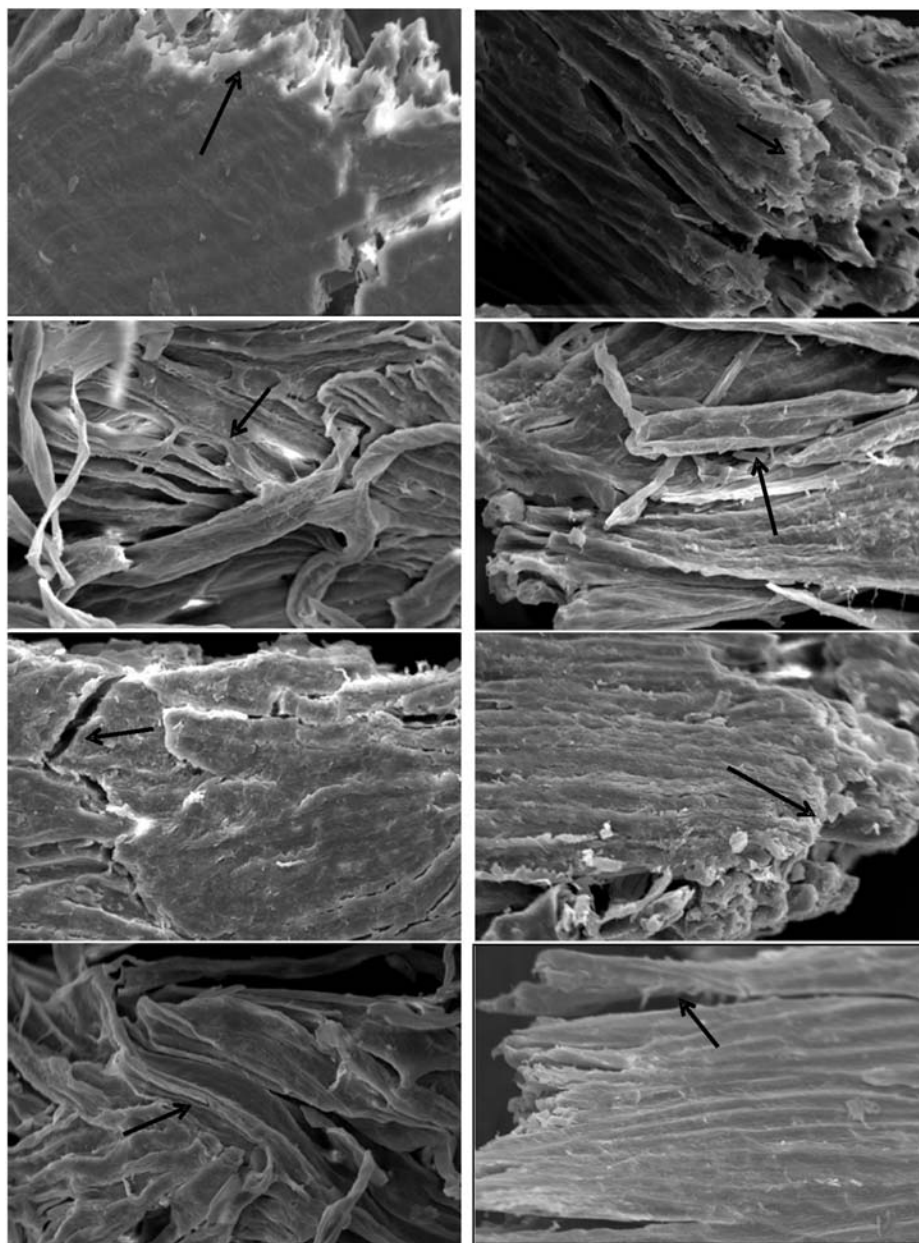


Figura 22 Micrografia dos materiais esterificados com anidrido maleico

Comparando as imagens de MEV, dos materiais tratados (Figura 12) e dos materiais esterificados com anidrido maleico (Figura 22), é possível observar que a esterificação não só foi capaz de modificar a natureza química do pergaminho como também foi capaz de alterar a morfologia das fibras, o que está de acordo com Bessadok et al. (2009).

4.2 Compósitos

O processamento de compósitos termoplásticos reforçado com fibras vegetais é bastante complexo devido à natureza higroscópica e hidrofílica das fibras lignocelulósicas. A tendência das fibras lignocelulósicas em absorver umidade gera a formação de vapores durante o processamento (PUKANSKY, 2005), o que traz problemas porque as substâncias voláteis ficam aprisionadas dentro da cavidade durante o ciclo de moldagem, formando um produto com porosidade. Essa distribuição de porosidade é influenciada pelas condições de processamento e, conseqüentemente, trará comprometimento às propriedades mecânicas do material modificado.

A substituição de grupos hidroxílicos por grupos mais hidrofóbicos é observada pela redução da higroscopicidade das fibras, visto que os sítios de hidroxila favorecem a absorção de umidade (KUMAR; AGARWAL, 1982). Segundo Almeida et al. (2004) a verificação de que as fibras acetiladas têm menor higroscopicidade pode ser feita pela diminuição da perda de massa abaixo de 100 °C. Segundo Kumar e Agarwal (1982), como conseqüência da redução de umidade, a estabilidade dimensional da fibra é aumentada, bem como sua resistência a ataques de microorganismos.

Outra limitação encontrada na utilização de fibras lignocelulósicas como reforço em compósito é a degradação que as mesmas apresentam em

temperaturas relativamente baixas, pois apresenta temperatura de início de perda de massa (~ 220 °C) devido às hemiceluloses.

Levando-se em conta que durante os tratamentos ocorre a remoção parcial de hemiceluloses e lignina, e após a acetilação, aumento da estabilidade térmica de alguns materiais, considera-se que a modificação química pode melhorar as propriedades dos materiais lignocelulósicos para a preparação de compósitos.

O material 3 Ac (tratamento com H_2O_2 50%, 50°C, 1 h e acetilado com anidrido acético) apresentou maior porcentagem de grupo acetila (35,5), com a esterificação confirmada pela presença de bandas intensas, características de ésteres. Na análise de difratometria de raios-X, o decréscimo da cristalinidade do material 3 Ac (de 52,7 para 22,4), confirma que a modificação química realmente acontece. Além disso, a análise térmica mostrou que houve uma diminuição da umidade do material após a acetilação (9,1% de umidade antes da acetilação e 5,2% após).

O termoplástico, poliestireno, pôde ser utilizado na preparação dos compósitos com fibras naturais devido à facilidade de processamento a temperaturas abaixo da degradação da celulose, em aproximadamente 180 °C.

Comparando as micrografias apresentadas (Figura 23) observa-se que a modificação química possibilita uma melhoria da adesão interfacial entre o material lignocelulósico e a matriz termoplástica apolar (3 Ac/Ps).

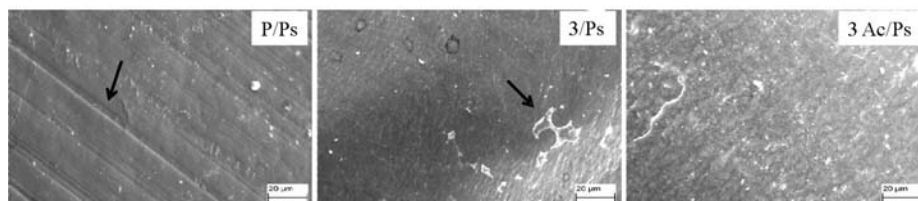


Figura 23 Micrografia dos compósitos. P/Ps-pergamimho natural e poliestireno; 3/Ps- material-tratado (H_2O_2 50%, 50°C, 1 h) e poliestireno; 3Ac/Ps-material tratado e acetilado (tratamento com H_2O_2 50%, 50°C, 1 h e acetilado com anidrido acético) e poliestireno

Nas micrografias dos compósitos P/Ps e 3/Ps, observam-se buracos, resultado de espaços livres, o que mostra a fraca interação interfacial entre a matriz e a carga.

5 CONCLUSÕES

Os vários tratamentos químicos dados ao pergaminho para melhorar a acessibilidade aos reagentes de esterificação promoveram a remoção parcial de hemiceluloses e lignina e provocaram modificações na superfície do material. Com isso o material tratado possui maior porcentagem de celulose e maior índice de cristalinidade que o material não tratado.

Para as reações de acetilação observou-se que maiores valores da porcentagem de grupos acetila foram encontrados nos materiais que possuem hemiceluloses (que também sofrem o processo de acetilação, já que possuem muitas hidroxilas).

Nas reações de esterificação utilizando anidrido maleico, mesmo não havendo ganho de carbono, a reação foi confirmada por FTIR e pelo concentração de grupos carboxílicos encontrados.

O pergaminho tratado com H_2O_2 30% a $90^\circ C$ por 2h e esterificado com anidrido acético foi o material escolhido para a preparação do compósito. Esse material obteve a maior porcentagem de grupos acetila.

Comparando os compósitos preparados com pergaminho natural/poliestireno e pergaminho modificado/poliestireno observou-se uma melhoria na adesão interfacial no material modificado. Isso ocorreu devido à diminuição da hidrofobicidade do pergaminho causada pela sua modificação química.

REFERÊNCIAS

- ABDUL-KHALIL, H. P. S. et al. Conventional agro-composites from chemically modified fibres. **Industrial Crops and Products**, London, v. 26, n. 3, p. 315-323, Oct. 2007.
- ABREU, H. S.; OERTEL, A. C. Estudo químico da lignina de *Paullinia rubiginosa*. **Cerne**, Lavras, v. 5, n. 1, p. 52-60, jan./jun. 1999.
- ALMEIDA, A. L. F. S. et al. Análise termogravimétrica de fibras de *Luffa cylindrica* brutas e tratadas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 16., 2004, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: CBECIMAT, 2004. 1 CD-ROM.
- ARAÚJO, J. R.; WALDMAN, W. R.; PAOLI, M. A. Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibres: coupling agent effect. **Polymer Degradation and Stability**, Oxford, v. 93, n. 10, p. 1770-1775, Oct. 2008.
- ASS, B. A. P.; CIACCO, G. T.; FROLLINI, E. Cellulose acetates from linters and sisal: correlation between synthesis conditions in DMAc/LiCl and product properties. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 97, n. 14, p. 1696-1702, Sept. 2006.
- BESSADOK, A. et al. Alfa fibres for unsaturated polyester composites reinforcement: effects of chemical treatments on mechanical and permeation properties. **Applied Science and Manufacturing**, London, v. 40, n. 2, p. 184-195, Feb. 2009.
- BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in Polymer Science**, Elmsford, v. 24, n. 2, p. 221-274, May 1999.
- BRAHAN, J. E.; BRESSANI, R. Composición química de la pulpa de café y otros subproductos. In: ELIAS, L. G. (Ed.). **Pulpa de café: composición, tecnología y utilización**. Panamá: INCAP, 1978. p. 19-29.
- BROWING, B. L. **The chemistry of wood**. New York: Interscience, 1963. 574 p.
- BRUM, S. S. **Caracterização e modificação química de resíduos sólidos do beneficiamento do café para produção de novos materiais**. 2007. 138 p.

Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

BRUM, S. S. et al. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 5, p. 1048-1052, set./out. 2008.

CAIELLI, E. L. Uso da palha de café na alimentação de ruminantes. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 10, n. 119, p. 36-38, 1984.

CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 589 p.

CANTERO, G. et al. Effects of fibre treatment on wettability and mechanical behaviour of flax/polypropylene composites. **Composites Science and Technology**, London, v. 63, n. 9, p. 1247-1254, July 2003.

CASTRO, G. R. **Síntese, caracterização e aplicação de celulose funcionalizada com ligante p-aminobenzoico em pré concentração de íons metálicos**. 2003. 57 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.

CHIANG, W. Y.; HU, C. H. Approaches of interfacial modification for flame retardant polymeric materials. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, London, v. 32, n. 3/4, p. 517-524, Mar./Apr. 2001.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira: café**. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br/>>. Acesso em: 20 dez. 2010.

CORREA, C. A. et al. Compósitos termoplásticos com madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Paulo, v. 13, n. 3, p. 154-165, jul. 2003.

CORTI, G. S.; BOTARO, V. R.; GIL, L. F. Estudo da capacidade de complexação de íons Cu²⁺ em solução aquosa usando celulose modificada com anidrido succínico e com poliamidas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Paulo, v. 14, n. 5, p. 313-317, dez. 2004.

DIAS, F. M.; LAHR, A. R. Estimativa de propriedades de resistência e rigidez da madeira através da densidade aparente. **Scientia Forestalis**, São Paulo, n. 65, p. 102-113, jun. 2004.

EDGAR, K. J. et al. Advance in cellulose ester performance and application. **Progress in Polymer Science**, Elmsford, v. 26, n. 9, p. 1605-1688, Nov. 2001.

FERNANDES, D. M. **Estudo da estabilidade térmica de blendas de poli(álcool vinílico)/lignina modificada**. 2005. 151 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2005.

FROLLINI, E.; LEÃO, A. L.; MATTOSO, L. H. C. (Ed.). **Natural polymers and agrofiber based composites**. São Carlos: EMBRAPA Instrumentação Agropecuária, 2000. 281 p.

FUNG, K. L. et al. An investigation on the processing of sisal fibre reinforced polypropylene composites. **Composites Science and Technology**, London, v. 63, n. 9, p. 1255-1258, July 2003.

GEORGE, J.; SREEKALA, M. S.; THOMAS, S. A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites. **Polymer Engineering and Science**, Stanford, v. 41, n. 9, p. 1471-1485, Sept. 2001.

GHALI, L. et al. Effect of pre-treatment of Luffa fibers on the structural properties. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 63, n. 1, p. 61-63, Jan. 2009.

GHOSH, P.; GANGOPADHYAY, R. Photofunctionalization of cellulose and lignocellulose fibres using photoactive organic acids. **European Polymer Journal**, New York, v. 36, n. 3, p. 625-634, Mar. 2000.

GLASSER, W. G. et al. Isolation options for non-cellulosic heteropolysaccharides (HetPS). **Cellulose**, Bucharest, v. 7, n. 3, p. 299-317, Aug. 2000.

GODARA, A. et al. Influence of additives on the global mechanical behavior and the microscopic strain localization in wood reinforced polypropylene composites during tensile deformation investigated using digital image correlation. **Composites Science and Technology**, London, v. 69, n. 2, p. 139-146, Feb. 2009.

GURGEL, L. V. A. **Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina: preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (II) e Cu (II)**. 2007. 179 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007.

HERGERT, H. L. **Lignins**: occurrence, formation, structure and reactions. New York: J. Wiley, 1971. 297 p.

IBRAHIM, N. A. et al. Effect of fiber treatment on mechanical properties of kenaf fiber-ecoflex composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, Westport, v. 29, n. 14, p. 2192-2198, July 2010.

JAYARAMAN, K. Manufacturing sisal-polypropylene composites with minimum fibre degradation. **Composites Science and Technology**, London, v. 63, n. 3/4, p. 367-374, Feb./Mar. 2003.

JIANG, H.; KAMDEN, P. Development of poly(vinyl chloride)/wood composites: a literature review. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, Amsterdam, v. 10, n. 2, p. 59-69, June 2004.

JOHN, M. J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, London, v. 71, n. 3, p. 343-364, Feb. 2008.

JOSHI, S. V. et al. Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites? **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, London, v. 35, n. 3, p. 371-376, Mar. 2004.

KADDAMI, H. et al. Short palm tree fibers: thermoset matrices composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, London, v. 37, n. 9, p. 1413-1422, Sept. 2006.

KAMEL, S. Nanotechnology and its applications in lignocellulosic composites: a mini review. **Express Polymer Letters**, New York, v. 1, n. 9, p. 546-575, Sept. 2007.

KARNITZ JUNIOR, O. et al. Adsorption of heavy metal ion from aqueous solution single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, London, v. 98, n. 6, p. 1291-1297, Apr. 2007.

KENNEDY, F.; PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, E. P. A. **Wood and cellulose**: industrial utilization, biotechnology, structure and properties, Ellis Horwood. Chichester: E. Horwood, 1987. 1130 p.

KHALIL, H. P. S. A. et al. The effect of acetylation on interfacial shear strength between plant fibres and various matrices. **European Polymer Journal**, New York, v. 37, n. 5, p. 1037-1045, May 2001.

KUMAR, S.; AGARWAL, S. C. Chemical modification of wood with thioacetic acid. In: _____. **Graft copolymerization of lignocellulosic fibers**. New York: American Chemical Society, 1982. p. 303-320.

LEVY NETO, F.; PARDINI, L. C. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. São Paulo: E. Blücher, 2006. 336 p.

LI, X.; TABIL, L. G.; PANIGRAHI, S. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: a review. **Journal of Polymers and the Environment**, London, v. 15, n. 1, p. 25-33, Jan. 2007.

LIU, W. et al. Effects of alkali treatment on the structure, morphology and thermal properties of native grass fibers as reinforcements for polymer matrix composites. **Journal of Materials Science**, Norwell, v. 39, n. 3, p. 1051-1054, Mar. 2004.

MADHOUSHI, M.; NADALIZADEH, H.; ANSELL, M. P. Withdrawal strength of fasteners in rice straw fibre-thermoplastic composites under dry and wet conditions. **Polymer Testing**, London, v. 28, n. 3, p. 301-306, May 2009.

MALLON, S.; HILL, C. A. S. Covalent bonding of wood through chemical activation. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, London, v. 22, n. 6, p. 465-469, Dec. 2002.

MELO, J. C. P. **Síntese e caracterização de derivados da celulose modificada com anidridos orgânicos: adsorção termodinâmica de interação com cátions metálicos**. 2007. 68 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

MOHAN, D.; PITTMAN JUNIOR, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. **Energy and Fuels**, Washington, v. 20, n. 3, p. 848-889, Mar. 2006.

OH, S. Y. et al. Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, Amsterdam, v. 340, n. 15, p. 2376-2391, Oct. 2005.

OUAJAI, S.; SHANKS, R. A. Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments. **Polymer Degradation and Stability**, London, v. 89, n. 2, p. 327-335, Aug. 2005.

PAIVA, J. M. F.; TRINDADE, W. G.; FROLLINI, E. Compósitos de matriz termofixa fenólica reforçada com fibras vegetais. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Paulo, v. 9, n. 4, p. 170-176, out./dez. 1999.

PAUL, S. A. et al. Effect of fiber loading and chemical treatments on thermophysical properties of banana fiber/polypropylene commingled composite materials. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, London, v. 39, n. 9, p. 1582-1588, Sept. 2008.

PEREIRA, A. L. S. **Extração de nanocelulose de fibras vegetais**. 2010. 46 p. Monografia (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

PIETAK, A. et al. Atomic force microscopy characterization of the surface wettability of natural fibres. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 253, n. 7, p. 3627-3635, Jan. 2007.

PUELO, A. C.; PAUL, D. R.; KELLEY, S. S. The effect of degree of acetylation on gas sorption and transport behavior in cellulose acetate. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 47, n. 3, p. 301-332, Dec. 1989.

PUKÁNSZKY, B. Interfaces and interphases in multicomponent materials: past, present, future. **European Polymer Journal**, New York, v. 41, n. 4, p. 645-662, Apr. 2005.

QIN, C. et al. The effect of fibre volume fraction and mercerization on the properties of all-cellulose composites. **Carbohydrate Polymers**, London, v. 71, n. 3, p. 458-467, Feb. 2008.

REN, J. L.; SUN, R. C.; PENG, F. Carboxymethylation of hemicelluloses isolated from sugarcane bagasse. **Polymer Degradation and Stability**, London, v. 93, n. 4, p. 786-793, Apr. 2008.

RIBEIRO, F. E. R. et al. Efeito da casca de café (*Coffea arabic*, L.) no desempenho de novilhos mestiços de Holandês-zebu na fase de recria. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 24, n. 1, p. 225-232, jan./fev. 2000.

RODOLPHO JÚNIOR, A.; JOHN, V. M. Desenvolvimento de PVC reforçado com resíduos de Pinus para substituir madeira convencional em diversas aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Paulo, v. 16, n. 1, p. 1-11, jan./mar. 2006.

ROSA, M. F. et al. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, London, v. 81, n. 1, p. 83-92, May 2010.

ROWELL, R. M. Chemical modification of wood: a review. **Commonwealth Forestry Bureau**, Oxford, v. 6, n. 12, p. 363-382, 1983.

SAIN, M. et al. Interface modification and mechanical properties of natural fiberpolyolefin composite products. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, Westport, v. 24, n. 2, p. 121-130, Jan. 2005.

SAIN, M.; PANTHAPULAKKAL, S. **In green fibre thermoplastic composites**. Cambridge: Baillie, 2004. 10 p.

SANTIAGO, M. O. Aplicações do GRC-cimento reforçado com fibras de vidro em novos estágios de Sevilha, Espanha. In: CONFERÊNCIA INTERNACIONAL DE COMPOSITOS NA ARQUITETURA E CONSTRUÇÃO CIVIL, 12., 2002, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Arquimacom, 2002. 1 CD-ROM.

SEGAL, L. et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, Princeton, v. 29, p. 786-788, 1959.

SILVA, D. J.; ALMEIDA, M. L. O. Nanocristais de celulose. **O papel**, São Paulo, v. 70, n. 7, p. 34-52, jan. 2009.

SILVA, G. A. **Compatibilização de blendas de acetato de celulose e poliestireno com viniltriacetoxissilano: comportamento morfológico e biodegradação**. 2002. 150 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

SILVA FILHO, E. C. da; MELO, J. C. P. de; AIROLDI, C. Preparation of ethylenediamine-anchored cellulose and determination of thermochemical data for the interaction between cations and basic centers at the solid/liquid interface. **Carbohydrate Research**, Amsterdam, v. 341, n. 17, p. 2842-2850, Dec. 2006.

SIQUEIRA, G. A. F. **Produção e caracterização de compósitos fenólicos com fibras de sisal modificadas**. 2006. 92 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2006.

STARK, N.; SCHENEIDER, J. P. **General technical report FPL-GTR-91**. Washington: USDA, 1996. 96 p.

STEINMEIR, H. Acetate manufacturing, process and technology. **Macromolecular Symposium**, London, v. 208, n. 1, p. 49-60, Mar. 2004.

TOMASELLI, I. Mercado e comercialização de madeiras. **Revista da Madeira**, São Paulo, v. 1, n. 38, p. 10-16, Mar. 1999.

VIEIRA, A. P. et al. Copper sorption from aqueous solutions and sugar cane spirits by chemically modified babassu coconut (*Orbignya speciosa*) mesocarp. **Chemical Engineering Journal**, New York, v. 161, n. 1/2, p. 99-105, July 2010.

WAMBUA, P.; IVENS, J.; VERPOEST, I. Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics? **Composites Science and Technology**, London, v. 63, n. 9, p. 1259-1264, July 2003.

WIBOWO, A. C. et al. A solvent free graft copolymerization of maleic anhydride onto cellulose acetate butyrate bioplastic by reactive extrusion. **Macromolecular Materials and Engineering**, London, v. 291, n. 1, p. 90-95, Jan. 2006.

YANG, B.; WYMAN, C. E. Characterization of the degree of polymerization of xylooligomers produced by flowthrough hydrolysis of pure xylan and corn stover with water. **Bioresource Technology**, London, v. 99, n. 13, p. 5756-5762, Sept. 2008.

ZHENG, Y. T. et al. Study on the interface modification of bagasse fiber and the mechanical properties of its composite with PVC. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, London, v. 38, n. 1, p. 20-25, Jan. 2007.

ZULUAGA, R. et al. Cellulose microfibrils from banana rachis: effect of alkaline treatments on structural and morphological features. **Carbohydrate Polymers**, London, v. 76, n. 1, p. 51-59, Mar. 2009.